

DANTE GUILHERME DE JESUS LOPES

PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL
DESTINADAS À ELETRÓLISE DE NÍQUEL POR MEIO DA REMOÇÃO
DOS ÍONS DE CÁLCIO CONTIDOS NESSAS SOLUÇÕES

SÃO PAULO
2009

DANTE GUILHERME DE JESUS LOPES

PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL
DESTINADAS À ELETRÓLISE DE NÍQUEL POR MEIO DA REMOÇÃO
DOS ÍONS DE CÁLCIO CONTIDOS NESSAS SOLUÇÕES

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista

SÃO PAULO
2009

DANTE GUILHERME DE JESUS LOPES

PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL
DESTINADAS À ELETRÓLISE DE NÍQUEL POR MEIO DA REMOÇÃO
DOS ÍONS DE CÁLCIO CONTIDOS NESSAS SOLUÇÕES

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

SÃO PAULO
2009

RESUMO

Esse trabalho (desenvolvido na Votorantim Metais – Unidade de São Miguel Pauslita) tem como objetivo remover íons de cálcio contidos em soluções de sulfato de níquel destinadas à eletrólise de níquel, sem a remoção de níquel. Utilizou-se ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), aumento de temperatura; resina de troca iônica (LEWATIT® VP OC 1026 – D2EHPA) e ácido etileno diamino tetracético sal dissódico dihidratado - EDTA (10%). O melhor resultado obtido ocorreu quando aumentou-se a concentração de ácido sulfúrico livre a 155 g/L e elevou-se a temperatura a 100°C, resultando em 68% de remoção de íons de cálcio. Com isso, conclui-se que o trabalho atingiu o objetivo proposto.

Palavras-chave: Cálcio. Sulfato de níquel. Ácido sulfúrico concentrado. Temperatura. D2EHPA. EDTA.

ABSTRACT

This work (developed at Votorantim Metals – Unit of Sao Miguel Paulista) has as objective the removal of dissolved calcium ions from electrowinning nickel sulphate solutions. To achieve this aim, concentrated sulphuric acid (H_2SO_4), temperature raising, ion exchange resin (LEWATIT[®] VP OC 1026 – D2EHPA) and ethylenediaminetetraacetic acid - EDTA (10%) were used. The best result was obtained at 155 g/L of concentration of free sulphuric acid and at 100°C of temperature. Thus, this work has accomplished its goal.

Keywords: Calcium. Nickel Sulphate. Concentrated sulphuric acid. Temperature. D2EHPA. EDTA.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Estrutura Química do Cuanes 27 | 26 |
| Figura 2 - Extração de Íons Metálicos pelo Cuanes 272 em relação ao pH. | 27 |
| Figura 3 - Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> indicando alguns de seus elementos de construção. | 34 |
| Figura 4 - Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> indicando alguns de seus elementos de construção. | 35 |
| Figura 5 - Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> indicando alguns de seus elementos de construção. | 35 |
| Figura 6 – Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> indicando alguns de seus elementos de construção. | 36 |
| Figura 7 - Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> com impregnação de sulfato de <i>cálcio</i> . .41 | |
| Figura 8 - Célula Eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> após remoção da impregnação de sulfato de <i>cálcio</i> | 41 |
| Figura 9 - Transbordo de uma Célula eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> em estágio inicial e intermediário de formação de incrustação de sulfato de <i>cálcio</i> | 41 |
| Figura 10 - Transbordo de uma Célula eletrolítica da <i>VMN-SMP</i> em estágio avançado de incrustações de sulfato de <i>cálcio</i> , onde se verifica a obstrução total do transbordo e, conseqüentemente, a parada da célula eletrolítica para realização de limpeza..... | 42 |
| Figura 11 - Imagem obtida com o MEV..... | 46 |
| Figura 12 - Solubilidade dos Sulfatos de <i>Cálcio</i> em Água..... | 55 |
| Figura 13 – Esquema de um trocador de calor tipo “placas” | 65 |
| Figura 14 – “Placa” formada pela precipitação e acumulação do <i>sulfato de cálcio diidratado</i> | 66 |
| Figura 15 – Material incrustado removido do mesmo trocador de..... | 66 |
| Figura 16 – Fórmula estrutural do ácido etilenodiaminotetracético. | 67 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 - Solubilidade do Sulfato de Cálcio Diidratado (g) em 100 g de Água | 54 |
| Gráfico 2 – Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado na Solução T1067. | 71 |
| Gráfico 3 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado na Solução T1067. | 72 |
| Gráfico 4 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado para o Catolito de Níquel. | 74 |
| Gráfico 5 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado o Catolito de Níquel | 74 |
| Gráfico 6 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado para o Anolito de Níquel. | 77 |
| Gráfico 7 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado o Anolito de Níquel. | 77 |
| Gráfico 8 - Melhores resultados para a Eficiência de Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre no experimento de Verificação do Efeito de Íon Comum nas soluções de sulfato de níquel testadas. | 79 |
| Gráfico 9 - Concentração de Cálcio contido na solução x Massa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Haxaidratado no Anolito de Níquel..... | 81 |
| Gráfico 10 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Massa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Haxaidratado no Anolito de Níquel..... | 81 |
| Gráfico 11 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição | |

| | |
|--|----|
| Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel considerando Apenas as Amotras Acidificadas. | 83 |
| Gráfico 12 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel após a adição do carbonato de níquel. | 84 |
| Gráfico 13 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Massa de NiCO_3 adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel após a adição do carbonato de níquel. | 85 |
| Gráfico 14 – Concentração de Cálcio contido na Solução T1067 x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o Teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 87 |
| Gráfico 15 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o Teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 88 |
| Gráfico 16 - Concentração de Cálcio contido no Catolito de Níquel x Temperatura $^{\circ}\text{C}$ | 89 |
| Gráfico 17 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o Teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel. | 90 |
| Gráfico 18 - Concentração de Cálcio contido no Anolito de Níquel x Temperatura $^{\circ}\text{C}$ | 92 |
| Gráfico 19 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o Teste do Efeito da Temperatura com o Anolito de Níquel. | 93 |
| Gráfico 20 - Melhores resultados para a Eficiência de Remoção de Cálcio – ERC (%)x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no experimento de Verificação do Efeito da Temperatura nas soluções de sulfato de níquel testadas. | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Custo com Equipamentos | 40 |
| Tabela 2 - Custo com Tecidos da Eletrólise | 40 |
| Tabela 3 - Comparação entre os Custos de Manutenção | 40 |
| Tabela 4 – Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do Efeito de Íon Comum pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado. | 48 |
| Tabela 5 – Massa de Sulfato de Níquel Hexaidratado, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado..... | 50 |
| Tabela 6 - Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do Efeito de Íon Comum pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima). | 52 |
| Tabela 7 – Solubilidade do Sulfato de Cálcio Diidratado (g) em 100 g de Água | 54 |
| Tabela 8 - Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação do Efeito da Temperatura na remoção de íons de cálcio de soluções de sulfato de níquel. | 56 |
| Tabela 9 – Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação da Combinação do Efeito de Íon Comum e do Efeito da Temperatura na remoção de íons de cálcio nas soluções T1067 e Catolito de Níquel. | 57 |
| Tabela 10 - Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação da Combinação do Efeito de Íon Comum e do Efeito da Temperatura na remoção de íons de cálcio no Anolito de Níquel. | 58 |
| Tabela 11 – Extratantes e a ordem cronológica em que a técnica começou a ser ... | 61 |
| Tabela 12 - Ordem de preferência de extração..... | 61 |
| Tabela 13 – Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado na Solução T1067. | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 14 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado na Solução T1067.. | 70 |
| Tabela 15 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Catolito de Níquel..... | 72 |
| Tabela 16 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Catolito de Níquel | 73 |
| Tabela 17 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Anolito de Níquel | 75 |
| Tabela 18 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Anolito de Níquel | 76 |
| Tabela 19 – Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o Efeito de Íon Comum nas Soluções de Sulfato de Níquel. | 78 |
| Tabela 20 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Sulfato de Níquel Haxaidratado no Anolito de Níquel..... | 80 |
| Tabela 21 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Haxaidratado no Anolito de Níquel. | 81 |
| Tabela 22 – Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel..... | 82 |
| Tabela 23 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel. | 84 |
| Tabela 24 - Resultados para o Teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 86 |
| Tabela 25 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 87 |
| Tabela 26 - Resultados para o Teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel. | 89 |
| Tabela 27 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 28 - Resultados para o Teste do Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel. | 91 |
| Tabela 29 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel. | 91 |
| Tabela 30 - Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o Efeito da Temperatura nas Soluções de Sulfato de Níquel. | 93 |
| Tabela 31 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 95 |
| Tabela 32 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com a Solução T1067. | 96 |
| Tabela 33 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Católito de Níquel. | 97 |
| Tabela 34 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Católito de Níquel. | 98 |
| Tabela 35 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel. | 99 |
| Tabela 36 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel. | 99 |
| Tabela 37 - Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Testou a Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura nas Soluções de Sulfato de Níquel. | 100 |
| Tabela 38 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução T1067 (cálcio, níquel, pH e ERC). | 101 |
| Tabela 39 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução T1067 (demais elementos). | 101 |
| Tabela 40 - Valores de pH's para diferentes cátions para a Resina Lewatit VP OC 1026 [45]. | 101 |
| Tabela 41 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESa (cálcio, níquel, pH e ERC). | 102 |
| Tabela 42 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESa (demais elementos). | 102 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 43 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESb (cálcio, níquel, pH e ERC). | 103 |
| Tabela 44 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESb (demais elementos). | 104 |
| Tabela 45 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com o Catolito de Níquel (cálcio, níquel, pH e ERC). | 104 |
| Tabela 46 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com o Catolito de Níquel (demais elementos). | 104 |
| Tabela 47 - Resultados do Teste de Dissolução do Resíduo de Incrustação na solução de EDTA a 10%. | 106 |
| Tabela 48 - Resultados do Teste de Dissolução do Resíduo de Incrustação no ácido sulfúrico concentrado. | 106 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| VMN-SMP | Votorantim Metais – Unidade de São Miguel Paulista |
| CASL | Concentração de Ácido Sulfúrico Livre |
| ERC | Eficiência de Remoção de Cálcio |
| SESa | Solução de Saída da Extração Por Solvente modificada pelo tratamento “a” |
| SEsb | Solução de Saída da Extração Por Solvente modificada pelo tratamento “b” |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | OBJETIVO | 19 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1 | Hidrometalurgia | 20 |
| 3.2 | Purificação da Solução de Sulfato de <i>Níquel</i> | 20 |
| 3.2.1 | Lixiviação | 21 |
| 3.2.2 | Neutralização | 23 |
| 3.2.3 | Decantação | 24 |
| 3.3 | Extração por Solvente | 25 |
| 3.4 | Eletrólise de <i>Níquel</i> | 28 |
| 3.4.1 | Primeira Lei de Faraday | 29 |
| 3.4.2 | Segunda Lei de Faraday | 29 |
| 3.4.3 | Eletrodeposição de Metais | 30 |
| 3.4.3.1 | Fenômeno Catódico | 31 |
| 3.4.3.2 | Fenômeno Anódico | 32 |
| 3.4.4 | Eletrólise de <i>Níquel</i> da <i>VMN-SMP</i> | 32 |
| 3.4.4.1 | Componentes de uma Célula Eletrolítica de <i>Níquel</i> | 32 |
| 3.4.4.2 | Solução de Sulfato de <i>Níquel</i> | 36 |
| 3.4.4.3 | Considerações sobre o Processo | 37 |
| 3.5 | Precipitação de Sulfato de <i>Cálcio</i> Diidratado | 39 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |
| 4.1 | Efeito de Íon Comum | 44 |
| 4.1.1 | Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado | 47 |
| 4.1.2 | Adição de Sulfato de <i>Níquel</i> Hexaidratado | 49 |
| 4.1.3 | Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de <i>Níquel</i> (Matéria-Prima) | 50 |
| 4.1.3.1 | Equilíbrio e Expressão da Constante de Equilíbrio do <i>Sulfato de Cálcio Diidratado</i> | 50 |
| 4.1.3.2 | Equilíbrio e Relação entre os Ânions e o pH da Solução | 51 |
| 4.2 | Efeito da Temperatura | 53 |
| 4.3 | Combinação do Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura | 56 |
| 4.4 | Resina de Troca Iônica | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.5 | Dissolução do Resíduo de Incrustação | 64 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 69 |
| 5.1 | Efeito de Íon Comum | 69 |
| 5.1.1 | Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado | 69 |
| 5.1.1.1 | Solução T1067 | 70 |
| 5.1.1.2 | <i>Catolito de Níquel</i> | 72 |
| 5.1.1.3 | <i>Anolito de Níquel</i> | 75 |
| 5.1.1.4 | Comparação dos Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o Efeito de Íon Comum nas Soluções de Sulfato de Níquel | 78 |
| 5.1.2 | Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 79 |
| 5.1.3 | Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (Matéria-Prima) – Simulação do Processo Industrial | 82 |
| 5.2 | Efeito da Temperatura | 86 |
| 5.2.1 | Solução T1067 | 86 |
| 5.2.2 | Catolito de Níquel | 88 |
| 5.2.3 | Anolito de Níquel | 90 |
| 5.2.4 | Comparação dos Resultados | 93 |
| 5.3 | Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura | 94 |
| 5.3.1 | Solução T1067 | 95 |
| 5.3.2 | Catolito de Níquel | 96 |
| 5.3.3 | Anolito de Níquel | 98 |
| 5.3.4 | Comparação dos Resultados | 100 |
| 5.4 | Resina de Troca Iônica | 100 |
| 5.4.1 | <i>Solução T1067</i> | 100 |
| 5.4.2 | Solução SES modificada pelo tratamento “a” (SESa) | 102 |
| 5.4.3 | Solução SES modificada pelo tratamento “b” (SESb) | 103 |
| 5.4.4 | Catolito de Níquel | 104 |
| 5.4.5 | Comparação dos Resultados | 105 |
| 5.5 | Dissolução do Resíduo de Incrustação | 105 |
| 5.5.1 | Solução de Sulfato de Amônio e Sulfato de Sódio | 105 |
| 5.5.2 | Solução de <i>EDTA</i> | 105 |
| 5.5.3 | Ácido Sulfúrico Concentrado | 106 |
| 6 | CONCLUSÃO | 108 |

| | |
|---|------------|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 109 |
| ANEXO A – Determinação de Níquel nas Soluções da VMN-SMP. | 114 |
| ANEXO B – Determinação da Concentração de Ácido sulfúrico livre nas Soluções da VMN-SMP. | 116 |
| ANEXO C – Determinação da Concentração de Metais (exceto níquel) nas Soluções da VMN-SMP. | 117 |
| ANEXO D – Determinação do pH de Soluções da VMN-SMP. | 118 |
| ANEXO E - Resultado da Difratometria de Raio X. | 119 |

1 INTRODUÇÃO

A Unidade de São Miguel Paulista da Votorantim Metais Níquel é uma indústria *hidrometalúrgica*¹ que produz *níquel* e *cobalto* eletrolíticos a partir de soluções de sulfato de *níquel* e de *cobalto*, respectivamente, que, por sua vez, têm origens nas matérias-primas de *níquel*: *carbonato de níquel*, *sulfato de níquel* e *hidróxido de níquel*.

As matérias-primas apresentam em sua composição o contaminante *cálcio* que pode estar presente na forma de **carbonato**, **sulfato** ou **hidróxido** de desse elemento. Essa categoria de insumo é responsável por inserir no processo aproximadamente 65% da massa total de *cálcio*, em que os outros 35% é inseridos pelo restante dos insumos, tais como *hidróxido de sódio (soda cáustica)*, *perlita* e *carvão ativo*.

Para obter-se a solução de *sulfato de níquel*, essas matérias-primas passam por um processo de *Lixiviação* à pressão atmosférica por meio da adição de *ácido sulfúrico concentrado*. Esse processo forma uma solução de sulfatos contendo *níquel*, *cobalto* e *cálcio*, além de outros contaminantes. Essa etapa tem por finalidade converter todo o material sólido da matéria-prima em solução líquida.

Na seqüência, eleva-se o pH da solução de *níquel* adicionando-se a própria matéria-prima com a finalidade de promover a precipitação de *ferro* e *cobre* (provenientes das matérias-primas) e, adequar o *pH* para um bom rendimento na etapa de *Extração por Solvente* (discutida a seguir).

Então, tem-se uma etapa de *decantação* para separar a porção sólida, constituída de metais contaminantes precipitados, da porção líquida, que corresponde ao *sulfato de níquel*. Assim, a primeira porção segue para tratamento de aproveitamento do *níquel* precipitado indevidamente junto com os contaminantes e, a segunda porção,

¹ Para aprofundamento no tema consultar ESTEBAN, M. & DOMIC, M. *Hidrometalurgia*. Santiago: Andros Impresores Ltda., 2001. 947p.

passa por uma etapa de filtração para remoção de sólidos e segue para a *Extração por Solvente*^{2,3}(ES).

A ES tem como função purificar a solução de *sulfato de níquel* removendo seus contaminantes por meio do mecanismo conhecido como “*troca iônica*” [1]. Assim, são extraídos da solução íons de *ferro, zinco, cobre, manganês, cobalto e magnésio*. No entanto, os íons de *cálcio* continuam na solução de *sulfato de níquel*.

Essa solução segue para uma etapa de acidificação com *ácido sulfúrico concentrado* para gerar um faixa de *pHs* que permita o funcionamento adequado da eletrodeposição de *níquel*, destino final dessa solução acidificada.

Exposto isso, tratar-se-á do elemento motivador desse trabalho: a precipitação do *sulfato de cálcio* que ocorre no trajeto percorrido pela solução de *sulfato de níquel*, desde o processo de *lixiviação* até a etapa de eletrodeposição de *níquel*.

A precipitação do sal de *cálcio* no processo da empresa é responsável por gerar inúmeros distúrbios operacionais, ocasionando um aumento do custo com manutenção e terceiros, aumento dos custos devido à elevação do consumo de insumos, redução na produtividade e no rendimento, e redução na qualidade das placas de *níquel* produzidas.

A precipitação gera: incrustação nos tecidos diafragma, nos sacos de anodos, filtros prensa e paredes de células eletrolíticas; obstrução de tubulações, de **trocadores de calor**, de transbordos das células eletrolíticas, nos bicos de alimentação da eletrólise e nas bombas de envio de solução.

Os impactos negativos do sulfato de *cálcio* formado são mais danosos na *Eletrólise*, pois esta responde diretamente pela quantidade e qualidade do produto final e a

² Informações adicionais sobre Extração por Solvente podem ser encontradas em: “RYDBERG, J. et alli. *Principles and Practices of Solvent Extraction*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 584p”.

³ Os processos de Extração por Solvente para o sistema *níquel* e cobalto podem ser encontrados em: “RITCEY, G.M. *Processes. Solvent Extraction*. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.2, 791p., cap. 3, p. 279-392.

fábrica com frequência desenvolve menor ritmo de produção em decorrência desses problemas, reduzindo assim a capacidade de processamento.

Diante do exposto acima, recorreu-se a testes laboratoriais com o intuito de aprimorar tecnologias anteriormente utilizadas e/ou desenvolver novas tecnologias capazes de remover os íons de *cálcio* da solução de *sulfato de níquel* com grande eficiência, de maneira a atingir um patamar de concentração desse elemento inferior àquele em que temos a precipitação do *sulfato de cálcio*.

O processo aprimorado trata-se da utilização do chamado "**Efeito de Íon Comum**", em que lançou-se mão da aplicação de *ácido sulfúrico concentrado*, *sulfato de níquel* hexaidratado e *carbonato de níquel* (matéria-prima) na solução de *sulfato de níquel* (solução de processo).

Os novos procedimentos adotados são: elevação gradativa da temperatura da solução de processo; elevação gradativa da temperatura da solução de processo associada à adição de *ácido sulfúrico concentrado*; utilização de *resina de troca iônica*; e dissolução das incrustações formada nos **trocadores de calor**.

Por fim, concluí-se que se atingiu os objetivos almejados, à medida que a tecnologia (que utiliza *ácido sulfúrico concentrado* e elevação de temperatura) aprimorada por esse trabalho apresentou eficiência de remoção máxima de 68%.

2 OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo aprimorar possíveis metodologias já existentes, ou já estudadas anteriormente e/ou desenvolver uma metodologia ou um conjunto de metodologias com a finalidade de remover íons de cálcio contidos em soluções de sulfato de níquel destinadas à eletrólise de níquel, sem que com isso o níquel fosse removido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrometalurgia

De acordo com Esteban e Domic [2], a *Hidrometalurgia* é um campo de atividade contido na *Metalurgia Extrativa* que corresponde à tecnologia de extração de metais a partir dos materiais que os contêm, mediante a meios físico-químicos aquosos. E, de maneira geral pode-se afirmar que a *Hidrometalurgia* é composta por três etapas físico-químicas diferentes e subseqüentes: dissolução seletiva (lixiviação [3-4]); processamento e transformação (purificação e/ou concentração); recuperação seletiva (precipitação).

Quando nos referimos a Unidade de São Miguel Paulista da Votorantim Metais *Níquel*, o processo de *lixiviação* somado aos processos de *neutralização*, *decantação* [5] e processos de *filtração* correspondem à *purificação* da solução de sulfato de *níquel*, enquanto que a etapa *concentração* é representada pela *extração por solvente* [6 a 8] e a *precipitação* é dada pela eletrólise de *níquel*.

3.2 Purificação da Solução de Sulfato de *Níquel*

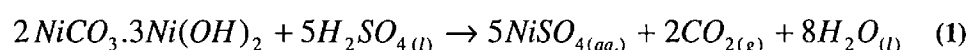
Nesse subitem abordaremos com maior nível de detalhes os processos envolvidos na etapa de *purificação* da solução de sulfato de *níquel* de São Miguel Paulista. A subdivisão dessa etapa é realizada como mencionado acima: *Lixiviação*, *Neutralização*, *Decantação* e *Filtrações*.

Duas considerações adicionais devem ser observadas: I) a *decantação* é um processo inserido na *Neutralização* e, II) os processos de *Filtração* são considerados de transição entre os processos que constituem a *purificação*, pois estão localizados na passagem de um estágio para outro.

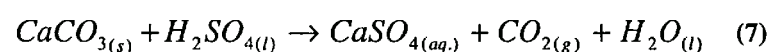
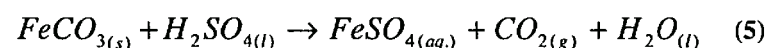
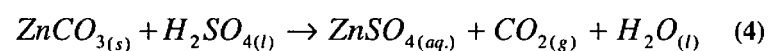
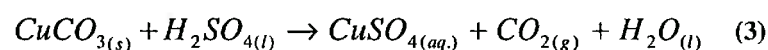
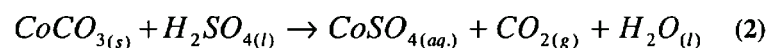
3.2.1 Lixiviação

Essa etapa tem como finalidade solubilizar as matérias-primas de *níquel* por meio de adição de *ácido sulfúrico concentrado*, a fim de obtermos uma solução de sulfato de *níquel*. Esta solução apresenta uma concentração de *níquel* entre 80 e 100 gramas/L, pH entre 1,93 e 2,1 e temperatura média de 80 °C. A manutenção dessa faixa de acidez permite a dissolução de quase a totalidade de sólidos e cria condições para que o processo tenha um rendimento favorável na dissolução dessas matérias-primas.

A reação principal que se desenvolve durante o processo de *Lixiviação* é a representada abaixo:

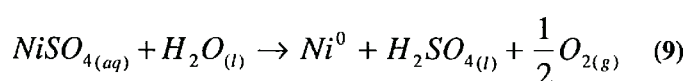


O lado direito da reação eq.(1) indica a formação do sulfato de *níquel* (**NiSO₄**), isto é, a solução resultante da etapa de *lixiviação* é uma solução de sulfatos de íons metálicos, cujo sulfato de interesse é o sulfato de *níquel* sendo o restante dos metais impurezas, em que dentre elas encontramos o *cálcio*. As reações geradoras das soluções de sulfatos metálicos de contaminantes (cobalto, magnésio, manganês, ferro, *cálcio*, cobre e zinco) estão expostas abaixo:



Além do *ácido sulfúrico concentrado*, utilizamos a solução provinda das células eletrolíticas de *níquel*, que possui concentração de *ácido sulfúrico livre* de aproximadamente 50 gramas/L, o que justifica seu retorno à etapa de *lixiviação*.

Essa solução recebe o nome de *anolito* e apresenta essa característica ácida devido à reação envolvida na eletrodeposição de *níquel* na presença de água (meio aquoso), que é responsável por gerar ácido sulfúrico, de acordo com a reação indicada na eq.(9):



Se não houvesse contaminantes no processo de São Miguel Paulista, a quantidade de ácido gerada durante a eletrodeposição de *níquel* seria suficiente para “lixiviar” toda a massa de matéria-prima adicional, mas a realidade industrial revela que os metais contaminantes consomem parte desse ácido gerado, o que nos obriga a lançar mão da utilização de *ácido sulfúrico concentrado* puro externo ao processo.

O *ácido sulfúrico concentrado*, a solução proveniente das células eletrolíticas e as matérias-primas são adicionados em um tanque agitado. Porém, apenas esse tanque não é suficiente para garantir uma eficiência satisfatória das reações de lixiviação sendo, portanto, necessária uma bateria de tanques agitados para que as reações iniciadas no tanque de adição possam se completar.

O parâmetro que indica o tempo total necessário para que as reações sejam concluídas é conhecido como “tempo de residência” [9-10] e pode ser aplicado ao nosso caso por meio da equação a seguir:

$$T_{res} = \frac{C \times N}{Q} \quad (10)$$

Em que as variáveis são expressas como: T_{res} = tempo de residência (h); C = capacidade do tanque (m^3); N = número de tanques; Q = vazão (m^3/h).

Ao final dessa bateria de tanques agitados a solução é então encaminhada para *filtros tipo prensa*⁴ [11-12], em que a porção de sólidos não dissolvidos é removida da solução de sulfato de *níquel*. Assim, o filtrado segue para a etapa de *neutralização*, e os sólidos retidos nos tecidos das placas seguem para um processo em que o *níquel* removido indevidamente durante a filtração seja recuperado e em seguida retornado para a etapa de *lixiviação*.

3.2.2 Neutralização

Esta etapa do processo tem como objetivo principal, neutralizar a acidez da solução proveniente da *lixiviação* com a finalidade de precipitar cobre e ferro, que são impurezas do processo e estão presentes na solução de sulfato de *níquel*.

O processo de *neutralização* se inicia quando o filtrado proveniente do processo de *lixiviação* é neutralizado pela adição das próprias matérias-primas. A adição, que acontece em um tanque agitado, tem a finalidade de elevar o pH da solução para o intervalo entre 4,9 e 5,5, já que nessa faixa de pH's da solução de sulfato de *níquel* da unidade de São Miguel Paulista da Votorantim Metais temos a precipitação de ferro e de cobre.

Esse intervalo de pH mantido como especificação de processo é justificado pelo fato que a impureza ferro inicia sua precipitação quando atingimos pH igual a 3,8, ao passo que o da impureza cobre tem sua precipitação iniciada quando se atinge pH igual a 4,8. Com isso, fazendo com que a solução de sulfato de *níquel* apresente pH mínimo de 4,9 garante-se que a maior parte dessas duas impurezas seja precipitada dessa solução.

E ainda, para garantir que as reações de neutralização se completem são necessárias duas baterias de cinco tanques agitados cada (também chamados de

⁴ Uma teoria de filtração com formação de torta pode ser encontrada em: “da Luz, A. B. et. Alli. *Separação Sólido-Líquido. Tratamento de Minérios*. 3 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 850p., cap. 14, p. 597-606”.

reatores), que permitem que a solução de sulfato de *níquel* atinja o “tempo de residência” exigido para término dessas reações. Ao final dessas duas baterias a solução já com o pH na faixa adequada é encaminhada para um tanque não agitado, de onde é encaminhada para a etapa de *decantação*.

3.2.3 Decantação

Esta etapa do processo tem como objetivo principal, separar por meio do processo de decantação a porção sólida constituída por ferro e cobre, da solução líquida que corresponde à solução de sulfato de *níquel*.

Do último tanque do processo de *neutralização*, a solução de sulfato de *níquel* é encaminhada a um decantador, onde é adicionada uma solução aquosa polimérica com ação *floculante*⁵ [13] que tem a finalidade de acelerar a decantação do cobre e ferro. Esse decantador possui um grande rotor que está em constante movimento e por meio do torque gerado devido ao volume de sólidos, há o controle dos fluxos anteriores e posteriores à chegada ao decantador.

Neste decantador são gerados dois tipos de solução, a *Underflow* (rica em cobre e ferro) e a *Overflow* (solução clarificada).

O *Underflow*, rico em cobre e ferro, apresenta grande quantidade de *níquel* e é retirado pela porção inferior do decantador e enviado para a etapa em que o *níquel* retirado indevidamente da solução é retornado ao processo de *lixiviação* praticamente isento de contaminantes. O *Overflow*, que se trata da solução clarificada, é retirado pela parte superior, sendo então enviado para um tanque não agitado e daí para uma etapa de *filtração* com *filtros tipo prensa*. As tortas formadas nestes filtros são encaminhadas para a etapa em que o *níquel* presente

⁵ A teoria aprofundada a respeito da atuação aglomerante de um flocculante pode ser encontrada em: “da Luz, A. B. et. Alli. *Separação Sólido-Líquido. Tratamento de Minérios*. 3 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 850p., cap. 12, p. 495-531”.

indevidamente é recuperado e retornado para a *lixiviação*, e o filtrado é encaminhado para mais um tanque não agitado.

Desse tanque, a solução segue para outros *filtros tipo prensa*, considerados filtros de segurança, pois garantem que apenas uma quantidade ínfima de sólidos siga para a etapa seguinte, que é a etapa de *extração por solvente*.

O filtrado dessa última etapa de *filtração* é enviado para mais um tanque não agitado (é importante salientar que se chama esse tanque de *T1067* e a solução armazenada nele é chamada de **Solução T1067**, pois utilizaremos essas nomenclaturas posteriormente) e daí segue para a extração por solvente, ao passo que as tortas seguem para a etapa de recuperação do *níquel*, que será retornado à etapa de *lixiviação*.

3.3 Extração por Solvente

O processo de *extração por solventes* tem o objetivo principal de purificar a solução de sulfato de *níquel* por meio da extração de suas impurezas, tais como cobalto, cobre, zinco, ferro, manganês e magnésio que estão presentes na forma de sulfatos, e criar as condições adequadas para a ocorrência da etapa da *eletrólise*.

A solução proveniente da etapa de *Purificação* é encaminhada para um conjunto de seis reatores-decantadores [14], semelhantes ao apresentado por [15], onde entra em contato (em contra-corrente – (a)) com a solução que contém o *extratante orgânico* (b), substância responsável por extrair (c) os íons de metais contaminantes da solução de sulfato de *níquel*.

A seguir trataremos dos itens a, b e c que se acabou de citar:

(a) O contato entre as duas soluções nas condições de contra-corrente aumenta a eficiência de extração dos íons metálicos de impureza presentes na solução de sulfato de *níquel* que se deseja purificar [16];

(b) O *extratante orgânico* Cyanex 272 é um ácido organofosfínico e foi desenvolvido especificamente para a separação do cobalto da solução de *níquel*. O componente ativo do Cyanex 272 é o próprio ácido fosfínico, que faz com que os metais sejam extraídos através de um mecanismo de *troca iônica*.

Apesar do Cyanex 272 ser seletivo para o cobalto na presença de *níquel*, uma variedade de outros cátions podem também ser extraídos, dependendo somente do pH da solução⁶. Este extratante é totalmente miscível com diluentes aromáticos (hidrocarbonetos que apresentam núcleo benzênico), e alifáticos (compostos orgânicos que apresentam cadeia carbônica aberta), e também é extremamente estável.

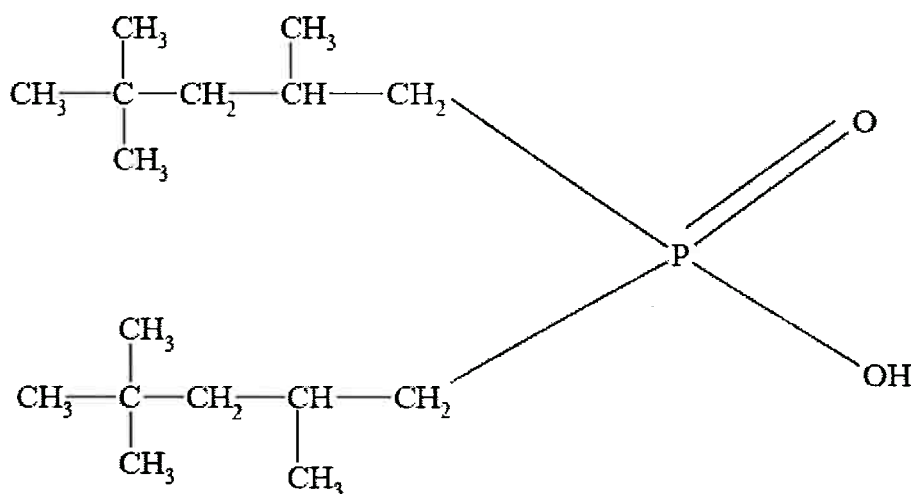
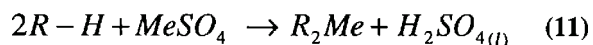


Figura 1- Estrutura Química do Cyanex 272⁽¹⁷⁾

O componente ativo do extratante Cyanex 272 é o (2,4,4 trimetilpentil) ácido fosfínico, cuja estrutura química é demonstrada na *Figura 01*.

(c) O mecanismo para a ocorrência da extração é conhecido como “*troca iônica*” e é fundamentado na troca dos íons metálicos de contaminantes presentes na solução pelos íons H^+ presentes no extratante, conforme indicado na eq.(11) [6 e 8], e depende de três fatores: temperatura, pH e aromaticidade, sendo que a temperatura apresenta a maior influência na eficiência de extração (vide *Figura 02*).

⁶ Uma revisão sobre os processos de separação cobalto-níquel é dada por FLETT, D. S., *Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review*. In: *Chemistry for Sustainable Development 12*, 2004, p. 81-91.



Na reação genérica acima, **Me** corresponde aos íons metálicos presentes na solução (tais como, Co, Cu, Fe, Zn, Mg e Mn) e **R** o radical orgânico (intrínseco a cada extratante orgânico).

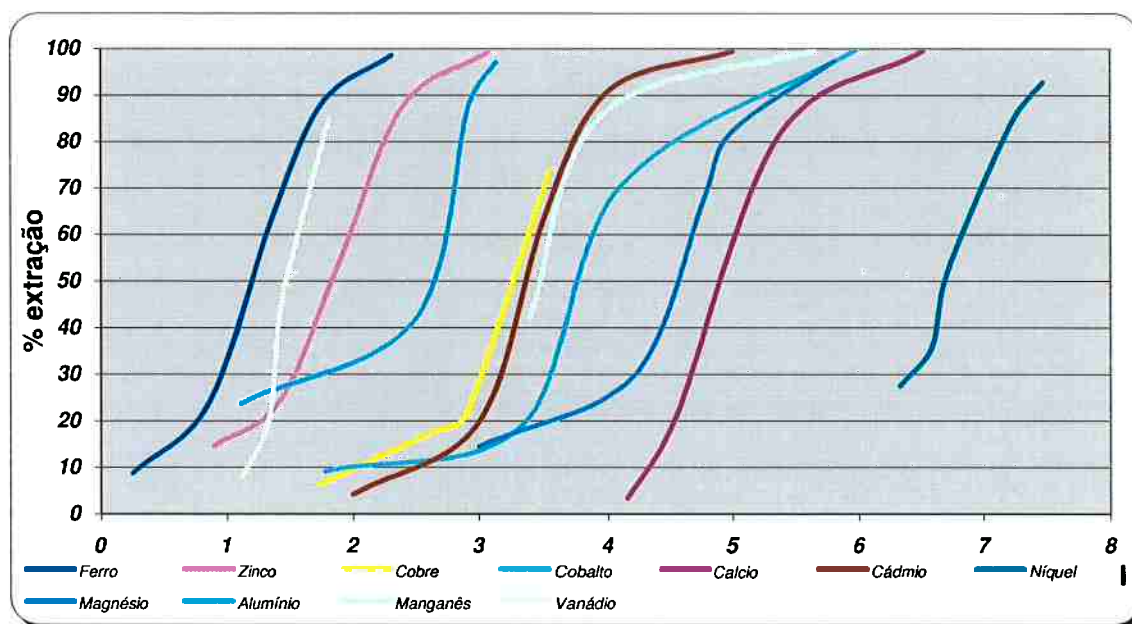


Figura 2 - Extração de Íons Metálicos pelo Cyanes 272 em relação ao pH^[18].

Como podemos verificar na eq.(11), com a evolução do processo de *extração por solvente* nos seis conjuntos de reatores-decantadores há a geração de ácido sulfúrico, responsável por alterar o pH da solução de sulfato de *níquel*. A alteração nessa propriedade química da solução afeta negativamente a eficiência de extração, obrigando que se faça a correção do pH ainda nesses conjuntos reatores-decantadores, por meio da adição de hidróxido de sódio (comercialmente conhecido como soda cáustica).

Ao final dos conjuntos reatores-decantadores, a solução de sulfato de *níquel* purificada segue para um tanque não agitado, ao passo que a solução orgânica contendo íons metálicos dos contaminantes e uma pequena quantidade de íons de *níquel* segue para um processo em que o *níquel* é recuperado e retornado à etapa de *Lixiviação*.

A solução de sulfato de *níquel* purificada tem seu pH reduzido para a faixa entre 2,2 e 2,4 por meio da adição de ácido sulfúrico. Esse procedimento é necessário, pois é possível verificar industrialmente que essa faixa de pH oferece um melhor rendimento na etapa de *eletrólise*, desde que outros parâmetros sejam mantidos constantes, tal como concentração de *níquel*.

A solução de sulfato de *níquel* purificada e acidificada é encaminhada para um tanque agitado, onde tem-se a adição de *carvão ativo* com a finalidade de remover (por meio do mecanismo de adsorção [19]) possíveis traços de solução contendo extratante orgânico. A presença dessa solução na solução de sulfato de *níquel* acarreta em uma redução da qualidade física das placas de *níquel* eletrolítico, pois se observa praticamente que essas se tornam escurecidas.

Então, a solução contendo *carvão* segue para os *filtros tipo prensa*, onde as tortas seguem para a etapa de recuperação e retorno de *níquel* ao processo de *Lixiviação*, e o filtrado segue para um novo tanque não agitado.

Finalmente, a solução de sulfato de *níquel* purificada, acidificada e isenta de traços orgânicos segue para as células eletrolíticas, onde efetivamente teremos a produção de *níquel* eletrolítico.

3.4 Eletrólise de *Níquel*

A eletrólise objetiva a remoção do *níquel* contido na solução de sulfato de *níquel*, encaminhando-o para os catodos, reduzindo-o à forma metálica.

A eletrólise possui bases fundamentadas nas duas leis experimentais verificadas por *Michael Faraday*⁷ e que dizem respeito às quantidades de substâncias que são transformadas durante a eletrólise.

⁷ <http://www.phy.hr/~dpaar/fizicari/xfaraday.html>

3.4.1 Primeira Lei de Faraday

A *Primeira Lei de Faraday* pode ser enunciada da seguinte maneira: a massa (m) de substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (Q) que atravessa a solução.

Matematicamente expressamos essa *Lei* como:

$$m = k_1 \times Q \quad (12)$$

Lembrando que:

$$Q = i \times t \quad (13)$$

Em que: “ m ” é massa, em Kg, de metal que será depositada (eletrolisada); “ i ” – intensidade de corrente elétrica (A/mm²); “ t ” – tempo de passagem de corrente elétrica pela solução (s); e “ k_1 ” - equivalente eletroquímico.

Substituindo eq.(13) na eq.(12), chegamos a:

$$m = k_1 \times i \times t \quad (14)$$

3.4.2 Segunda Lei de Faraday

A *Segunda Lei de Faraday* enuncia que: para um dado valor de eletricidade a quantidade de substância produzida é proporcional à sua massa.

$$m = e \times Q \quad (15)$$

$$m = e \times i \times t \quad (16)$$

Em que “e” – equivalente eletroquímico.

Quando $Q = 1$ Coulomb, resulta $m = e$, conseqüentemente, o equivalente eletroquímico (e) representa a massa de substância que é eletrolisada por 1 Coulomb.

3.4.3 Eletrodeposição de Metais

A eletrodeposição de metais é uma das maiores aplicações que a eletrólise possui na indústria, mais precisamente no refino de metais. Esse processo consiste na deposição de metais sobre as superfícies metálicas ou feitas em outros materiais, desde que sejam condutoras, através de processos eletroquímicos.

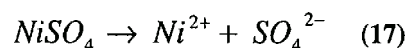
O objeto a ser recoberto (catodo), é submerso em uma solução contendo sais dissolvidos do metal que será depositado, no caso em questão trata-se da solução de sulfato de *níquel*. Este catodo é ligado ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua (retificadora), de baixa voltagem. Para que o circuito elétrico torne-se fechado, conectam-se os anodos ao pólo positivo da retificadora. O “transporte” da corrente elétrica gerada pela retificadora até o catodo é realizado pelos elétrons e no interior da solução de sais dissolvidos (eletrólito), a corrente é transportada pelos íons. Portanto, notamos a existência de dois tipos de condutores de carga, os condutores eletrônicos e os condutores iônicos.

Os condutores eletrônicos são representados pelos metais, enquanto que os condutores iônicos são representados pelas soluções salinas, soluções ácidas e sais fundidos.

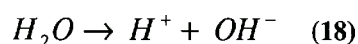
Nos subitens 3.4.3.1 e 3.4.3.2 trataremos das reações que ocorrem no catodo e no anodo sob o prisma da solução de processo desenvolvida pela VMN-SMP, ou seja, da solução de sulfato de *níquel*.

3.4.3.1 Fenômeno Catódico

Neste mecanismo de eletrodeposição metálica, o eletrólito (sulfato de *níquel*, NiSO_4), em solução, sofre uma dissolução em íons, de acordo com a seguinte reação:

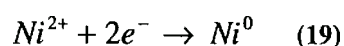


Neste processo também há a dissociação da água, mas em escala menor, de acordo com a reação abaixo:



Por meio da diferença de potencial aplicada entre os dois eletrodos (catodo e anodo), na eletrólise, há a migração de íons da solução. Os cátions (positivos) são atraídos pelo eletrodo polarizado negativamente, ou seja, para o catodo, e os ânions (negativos), são atraídos pelo eletrodo polarizado positivamente, ou seja, para o anodo.

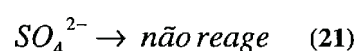
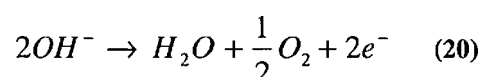
No catodo os íons de *níquel* e H^+ podem sofrer redução, sendo que os de Ni^{2+} são depositados preferencialmente, já que as condições de processo da eletrólise de *níquel* da VNM-SMP (pH ~ 2,2) permitem que os íons de *níquel* se depositem com um potencial menor do que o de liberação do hidrogênio. Como o catodo está negativamente polarizado, os cátions de *níquel* são neutralizados devido à “doação” de elétrons provenientes do catodo, tornando-se assim Ni^0 (forma metálica), que precipita na superfície do catodo, de acordo com a reação abaixo:



3.4.3.2 Fenômeno Anódico

O anodo, na maioria das vezes, é composto por uma placa de chumbo. Utiliza-se este material porque é inerte, ou seja, não reage com o eletrólito, e é um material barato.

Na eletrólise, devido à dissociação do eletrólito, os ânions OH^- e SO_4^{2-} migram para o anodo, sendo que somente o ânion OH^- irá reagir com o anodo de chumbo. O anodo está ligado ao pólo positivo da retificadora, ou seja, está positivamente polarizado, então atrai os ânions (OH^- e SO_4^{2-}). O OH^- “reage” com o anodo de chumbo, gerando água e oxigênio, de acordo com as reações abaixo:



3.4.4 Eletrólise de *Níquel* da VMN-SMP

Nesse item discutiremos algumas características existentes no processo de São Miguel Paulista.

3.4.4.1 Componentes de uma Célula Eletrolítica de *Níquel*

A eletrólise é um processo simples, mas como se trata de um circuito elétrico, é exigente no que se refere aos parâmetros de processo, minimizando as “barreiras” que possam surgir para a passagem da corrente elétrica.

Para que haja a reação eletrolítica são necessários diversos componentes no interior dos tanques onde haverá a eletrodeposição do *níquel*. As células eletrolíticas de *níquel* da Votorantim Metais *Níquel* Unidade de São Miguel Paulista, são compostas pelos seguintes componentes:

- a. *Célula*: tanque de concreto revestido com fibra de vidro. A célula possui este tipo de revestimento porque a solução de sulfato de *níquel* é ácida, o que pode ocasionar a contaminação do concreto, reduzindo sua vida útil;
- b. *Barramentos*: são os responsáveis pela condução elétrica, desde a retificadora até o interior das células e deste para as outras células. Há barramentos de cobre e de alumínio;
- c. *Materiais isolantes*: são utilizados para isolar eletricamente os barramentos de cobre do anodo e do catodo;
- d. *Catodo*: são os eletrodos onde haverá a deposição metálica do *níquel*. Na VMN-SMP o catodo é feito de aço inoxidável 316L (chamado de placa mãe),
- e. *Diafragma*: tecido que veste um quadro de aço ou polipropileno, que por sua vez reveste os catodos e possui o objetivo de reter a solução de sulfato de *níquel* junto ao catodo, garantindo que a solução mais rica em *níquel* e com menor concentração de impurezas e os melhores parâmetros de processo fique em contato com o catodo. O tecido que compõe o diafragma é semi permeável, ou seja, a solução durante a deposição fica menos concentrada em *níquel*, e por osmose sai do interior do diafragma, tendo assim um ciclo contínuo de alimentação;
- f. *Anodo*: é o eletrodo de chumbo que “reage” com o OH^- para a formação de água e oxigênio. O chumbo não deve conter contaminantes que facilitam a corrosão anódica. Periodicamente o anodo deve ser limpo para evitar a formação excessiva de sal cristalizado;

- g. *Saco de anodo*: é o tecido que reveste o anodo. Possui o objetivo de evitar que o sal cristalizado se espalhe pelo fundo da célula eletrolítica, evitando a contaminação do diafragma;
- h. *Distribuidor*: tubulação localizada na lateral da célula eletrolítica responsável pela alimentação do diafragma com a solução de sulfato de *níquel*;
- i. *Mangueira cristal*: é responsável pelo transporte da solução de sulfato de *níquel* do distribuidor até o interior do diafragma. O número de mangueiras cristal nas células é idêntico ao número de catodos, ou seja, há uma mangueira cristal para cada catodo;
- j. *Bicos de alimentação*: localizados nas extremidades das mangueiras cristal, sendo que sua função é de regular o fluxo de solução de sulfato de *níquel* para o interior do diafragma.

As fotos as seguir ilustram os componentes mencionados acima:

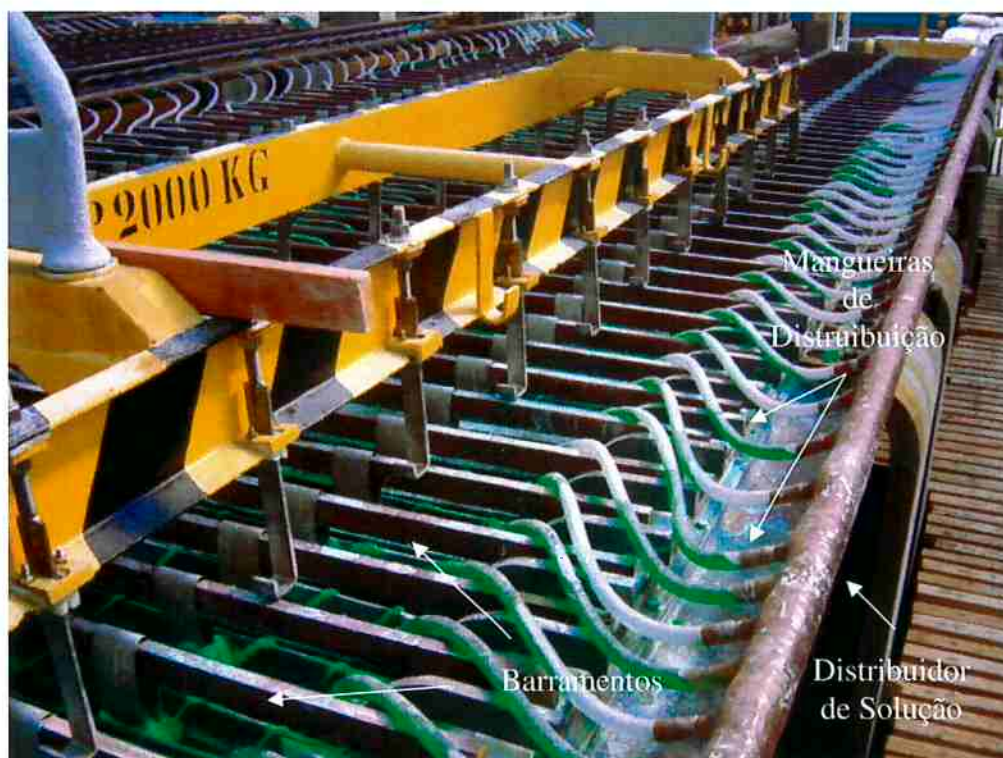


Figura 3 - Célula Eletrolítica da VMN-SMP indicando alguns de seus elementos de construção (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 4 - Célula Eletrolítica da VMN-SMP indicando alguns de seus elementos de construção (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 5 - Célula Eletrolítica da VMN-SMP indicando alguns de seus elementos de construção (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 6 – Célula Eletrolítica da VMN-SMP indicando alguns de seus elementos de construção (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).

3.4.4.2 Solução de Sulfato de Níquel

A solução de *níquel* purificada proveniente da etapa de *Extração por Solvente* é encaminhada para um tanque não-agitado e, em seguida, direcionada para as células eletrolíticas.

A solução de sulfato de *níquel* é alimentada nas células eletrolíticas através de mangueiras de alimentação diretamente no interior dos tecidos diafragmas, cujo fluxo é controlado pelos bicos de alimentação localizados na extremidade das mangueiras. A alimentação da solução diretamente no interior dos tecidos diafragmas garante que as condições ideais de pH e concentração de *níquel* não sofram interferências do meio externo, ou seja, na sofram interferência da solução que já sofreu eletrólise e encaminhou-se para fora do diafragma.

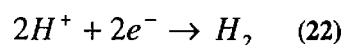
Após o processo eletrolítico diminui-se a concentração de *níquel* na solução de sulfato de *níquel*, devido à sua redução e eletrodeposição nos catodos. Além disso, essa solução resultante apresenta concentração de *ácido sulfúrico livre* maior, principalmente devido à reação demonstrada na eq.(9).

A solução que passou pelo processo eletrolítico sai das células por meio de transbordos e é encaminhada para um tanque não agitado. Desse tanque, a solução segue para a etapa de *Lixiviação*, completando assim o circuito da solução de sulfato de *níquel*.

3.4.4.3 Considerações sobre o Processo

Como já descrito, o pólo negativo (catodo), atrai íons com carga positiva, cedendo-lhes elétrons para que possam reduzir. Dessa forma os íons passam para a forma metálica.

Com o decorrer do processo de eletrólise pode-se observar que os íons de *níquel* vão se reduzindo na superfície do pólo negativo e aumentando a espessura do catodo. Há também a atração do íon hidrogênio H^+ que pode reduzir-se segundo a reação demonstrada na eq.(22).



Esta reação de redução de hidrogênio é indesejável, pois consome energia elétrica que deveria ser utilizada na redução do *níquel*. Com o aumento da redução do hidrogênio, há a diminuição do rendimento de corrente das células eletrolíticas e ocorre quando:

- A concentração de *níquel* na solução que segue para a eletrólise é inferior à mínima necessária (75 gramas/L);

- pH da solução de sulfato de *níquel* que segue para a eletrólise é inferior ao mínimo especificado (1,8), isto é, a concentração do íon H^+ é alta.

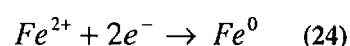
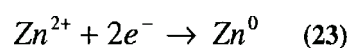
Além do maior consumo de energia elétrica e redução do rendimento de corrente, o hidrogênio liberado provoca uma perda de qualidade superficial, pois as placas geradas eletroliticamente com uma solução com alta concentração de H^+ apresentam muitos nódulos, pites e uma coloração mais escura.

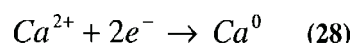
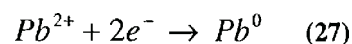
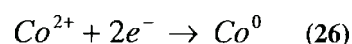
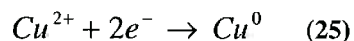
Para evitar essas condições desfavoráveis para a produção do *níquel* eletrolítico, a solução de *níquel* purificada proveniente da etapa de *Extração por Solvente* deve satisfazer algumas condições determinadas empiricamente:

- Possuir pH entre 2,2 e 2,3;
- Concentração de *níquel* entre 75 e 95 gramas/L;
- Deve ser alimentada na célula eletrolítica diretamente no catodo (que está dentro do diafragma).

A solução de sulfato de *níquel* é composta por diversos sulfatos de metais além do *níquel*, como por exemplo, sulfatos de ferro, zinco, cobre e *cálcio*. Esses sais têm a propriedade de dissociar-se em meio aquoso (ionização), o que torna a solução de sulfato de *níquel* ainda mais condutora de corrente elétrica, fator determinante para a realização da eletrólise. Mas, apesar de possuir essa vantagem elétrica, estes metais são impurezas na solução e possuem características semelhantes ao *níquel*, ou seja, sofrem também a redução, formando um depósito metálico, o que contamina os catodos de *níquel*.

As reações responsáveis por contaminar o depósito de *níquel* eletrolítico são expressas da seguinte forma:





3.5 Precipitação de Sulfato de *Cálcio* Diidratado

O grande elemento motivador para o desenvolvimento desse trabalho foi a precipitação do sulfato de *cálcio* que ocorre no trajeto percorrido pela solução de sulfato de *níquel*, desde o processo de *Lixiviação* até a etapa de *Eletrodeposição de Níquel*.

Os problemas envolvidos com a precipitação do sal de *cálcio* no processo de São Miguel Paulista são responsáveis por gerar inúmeros distúrbios operacionais, ocasionando um aumento do custo com manutenção e terceiros, aumento dos custos devido à elevação do consumo de insumos, redução na produtividade e no rendimento, e redução na qualidade das placas de *níquel* produzidas.

Esses problemas são: incrustação nos tecidos diafragma, nos sacos de anodos, filtros prensa e paredes de células eletrolíticas; obstrução de tubulações, de trocadores de calor, de transbordos das células eletrolíticas, nos bicos de alimentação da eletrólise e nas bombas de envio de solução.

Sem sombra de dúvidas os impactos negativos do sulfato de *cálcio* formado são mais danosos na área compreendida pela Eletrólise, pois esta responde diretamente pela quantidade e qualidade do produto final e a fábrica com freqüência desenvolve menor ritmo de produção em decorrência desses problemas, reduzindo assim a capacidade de processamento.

Isso gerou um programa intenso de mão-de-obra que visa a remover as incrustações das áreas de Eletrólise contida nos tecidos de diafragma, anodos e quadros de diafragma. As demais áreas utilizam o recurso de jateamento de água sob pressão (hidrojateamento) para remoção das incrustações dos materiais de tubulações e equipamentos. Essas atividades mantêm menor impregnação dos tecidos industriais (diafragmas, sacos de anodo e tecidos de filtração), maior quantidade de mão-de-obra necessária para a movimentação de materiais e a formação do sal de *cálcio* que ao cristalizar-se gera o entupimento nos bicos de alimentação de solução de sulfato de *níquel* nas células da eletrólise, tendo como consequência a formação de placas de *níquel* eletrolítico escuras e com uma maior quantidade de nódulos em sua superfície, causando a maior formação do *níquel* classificado como tipo C (placas escurecidas e com grande quantidade de nódulos).

Para quantificar a precipitação de sulfato de *cálcio* diidratado a seguir encontra-se algumas tabelas que apresentam os custos com manutenção de equipamentos (principais bombas e trocadores de calor), descarte de tecidos da eletrólise e hidrojateamento de tubulações referentes ao ano de 2007.

Tabela 1 - Custo com Equipamentos

| Elemento | Custo |
|-----------------------|----------------|
| Bombas Eletrólise | R\$ 119.329,83 |
| Principais Trocadores | R\$ 136.434,06 |
| Hidrojateamento | R\$ 127.365,21 |
| Total | R\$ 383.129,10 |

Tabela 2 - Custo com Tecidos da Eletrólise

| Tecido | Custo |
|------------|----------------|
| Diafragmas | R\$ 252.507,48 |
| Saco Anodo | R\$ 85.070,61 |
| Total | R\$ 337.578,09 |

Tabela 3 - Comparação entre os Custos de Manutenção

| Item | Custo | % |
|--------------|----------------|-----|
| Equipamentos | R\$ 383.129,10 | 53 |
| Tecidos | R\$ 337.578,09 | 47 |
| Total | R\$ 720.707,19 | 100 |

As fotos a seguir ilustram os problemas mencionados.



Figura 7 - Célula Eletrolítica da VMN-SMP com impregnação de sulfato de cálcio (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 8 - Célula Eletrolítica da VMN-SMP após remoção da impregnação de sulfato de cálcio (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista). Observe que a remoção não consegue eliminar toda a incrustação, além de causar degradação acentuada do revestimento interno da célula eletrolítica.

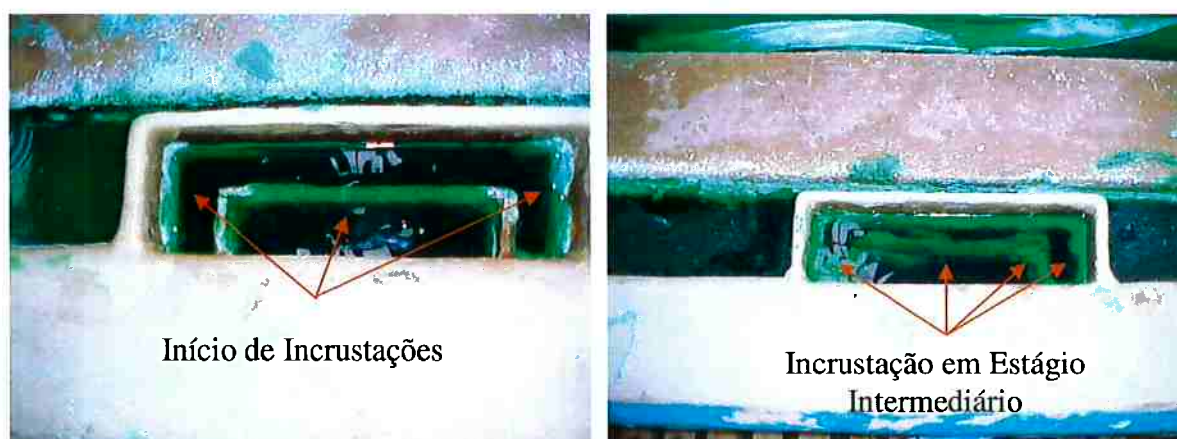


Figura 9 - Transbordo de uma Célula eletrolítica da VMN-SMP em estágio inicial e intermediário de formação de incrustação de sulfato de cálcio (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 10 - Transbordo de uma Célula eletrolítica da VMN-SMP em estágio avançado de incrustações de sulfato de cálcio, onde se verifica a obstrução total do transbordo e, conseqüentemente, a parada da célula eletrolítica para realização de limpeza (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Diante do exposto, recorreu-se a testes laboratoriais com o intuito de aprimorar tecnologias anteriormente utilizadas e/ou desenvolver novas tecnologias capazes de remover os íons de *cálcio* da solução de sulfato de *níquel* com eficiência satisfatória, isto é, atingir um patamar de concentração desse elemento inferior àquele em que temos a precipitação do sulfato de *cálcio*.

O processo aprimorado pelo presente trabalho trata da utilização do chamado “**Efeito de Íon Comum**” (4.1), em que utilizamos *ácido sulfúrico concentrado*, *sulfato de níquel hexaidratado* e de *carbonato de níquel* (matéria-prima) associado ao *ácido sulfúrico concentrado*.

Os novos procedimentos adotados são: **elevação de temperatura** (4.2); **elevação de temperatura com adição de ácido sulfúrico concentrado** (4.3); **resina de troca iônica** (4.4); e, **dissolução das incrustações formada nos trocadores de calor** (4.5).

Os equipamentos, os materiais, as análises e os reagentes utilizados foram:

- **Equipamentos**: agitador-aquecedor eletromagnético *IKA RET Basic C 220V* com *termômetro ETSD4 Fuzzy*, balança analítica *Precisa XT220A*, sistema de filtração a vácuo com kitassato *Pyrex HS 534* de 2000 mL, fixador kitassato-funil de borracha flexível, *Atomic Absorption Spectrometer Varian 220FS – Absorção Atômica* (para análise de íons metálicos com exceção do *níquel*), *pHmetro SevenMulti* (*Mettler Toledo*), ultrapurificador *NANOpure Diamond™ RO Barnstead*.
- **Vidraria e Filtros**: béquer *Pyrex Nº 1000* (de 2000 mL), béquer *Satelit HS 100* (600 mL), proveta de 1000 mL *Vidrolabor*, proveta *Pyrex nº3022* (100 mL), pipeta de 10 mL *Satelit HS 758*, pipeta de 50 mL *Vidrolabor*, bastonete de vidro, vidro

de relógio, funil de separação de forma cilíndrica de 125 mL Vidrolabor 76286B e papel de filtro qualitativo faixa azul Vetec Química Fina Ltda..

- **Reagentes:** *ácido sulfúrico concentrado P.A. (95 – 98%) Vetec Química Fina Ltda., sulfato de níquel hexaidratado Dileta Ind. Com. Prod. Químicos Ltda., carbonato de níquel (matéria-prima), resina de troca iônica LEWATIT VP OC 1026, resíduo de sal de cálcio obtido nos trocadores de calor de placas da Votorantim Metais Níquel – São Miguel Paulista, ácido etileno diamino tetracético sal dissódico dihidratado a 10% (EDTA) Vetec Química Fina Ltda., sulfato de amônio a 10% Haloquímica Ind. e Com. Ltda., sulfato de sódio a 10% F. Maia Ind. e Com. Ltda..*
- **Análises:** *Titulação (determinação das concentrações de níquel⁸ e de ácido sulfúrico livre⁹), absorção atômica (íons metálicos¹⁰ com exceção do níquel) e medição de pH¹¹.*

4.1 Efeito de Íon Comum

“Denomina-se íon comum aquele que também participa da constituição do precipitado. Pode-se dizer, de um modo geral, que a solubilidade de um precipitado diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso (...)” [20]. Outra definição para o **Efeito de Íon Comum** é dada por [21]: *“(...) a solubilidade dos sais é influenciada pela presença de íons que participam do equilíbrio de solubilidade.”*; ou ainda *“É o deslocamento da posição de equilíbrio de*

⁸ No Anexo A encontram-se os procedimentos utilizados para a determinação da concentração de *níquel* nas soluções da VMN-SMP; para todos os testes em que a determinação de *níquel* foi realizada seguiu-se esses procedimentos.

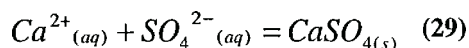
⁹ No Anexo B encontram-se os procedimentos utilizados para a determinação da concentração de *ácido sulfúrico livre* nas soluções da VMN-SMP; para todos os testes em que a determinação da concentração de *ácido sulfúrico livre* foi realizada seguiu-se esses procedimentos.

¹⁰ No Anexo C encontram-se os procedimentos utilizados para a determinação da concentração de metais nas soluções da VMN-SMP; para todos os testes em que a determinação da concentração de íons metálicos foi realizada seguiu-se esses procedimentos.

¹¹ No Anexo D encontram-se os procedimentos utilizados para a determinação do pH de soluções da VMN-SMP.

um eletrólito, causado pela adição de um segundo eletrólito, possuidor de um íon em comum com o primeiro” [22].

Essas três definições podem ser explicadas pela equação de equilíbrio simplificada demonstrada a seguir:



Observando a eq.(29) fica evidente que para deslocarmos o equilíbrio no sentido da formação do *sulfato de cálcio* sólido por **Efeito de Íon Comum** é necessário que se eleve a quantidade de íons Ca^{2+} e/ou SO_4^{2-} presentes na solução a ser purificada.

Assim, utilizou-se os seguintes reagentes: *ácido sulfúrico concentrado* (fornecedor de íons SO_4^{2-}), *sulfato de níquel hexaidratado* (fornecedor de íons SO_4^{2-}) e *carbonato de níquel* (matéria-prima) combinado com *ácido sulfúrico concentrado* (no item 5.1.3 será explicada a razão para ter-se utilizado essa combinação) É importante ressaltar que se optou por essas três substâncias devido a seu fácil acesso na indústria em que esse trabalho foi desenvolvido.

A tecnologia baseada no **Efeito de Íon Comum** (especificamente com adição de *ácido sulfúrico concentrado*) já havia sido testada anteriormente na VMN-SMP, e mostrou ser uma alternativa para precipitar os íons de *cálcio* na forma de *cristais*. Esses cristais até então não tinham suas características químicas e estruturais determinadas.

Diante disso, portanto, esses cristais foram caracterizados micro-estruturalmente (*Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV*) e quimicamente (*Difratometria e Fluorescência de Raio X*) em laboratório terceiro. Constatou-se, então, que correspondiam a cristais de *Sulfato de Cálcio Diidratado* na forma de *agulhas* (**Figura 11**). O Anexo E é o resultado obtido com a *Difratometria de Raio X*.

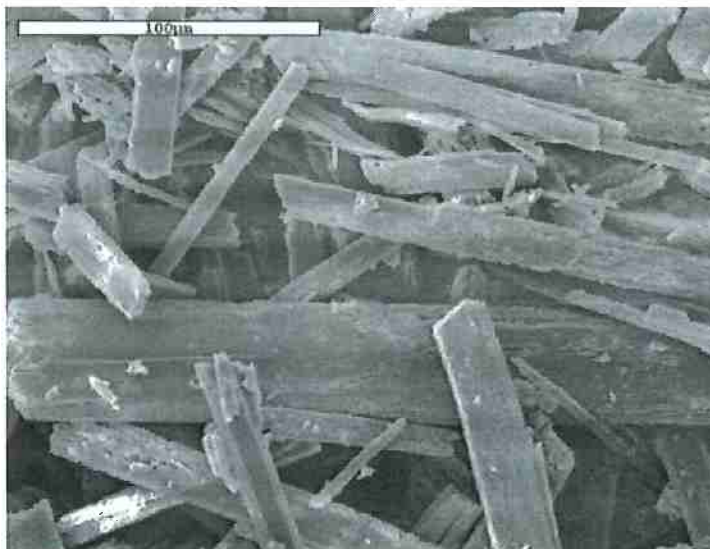
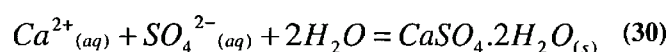


Figura 11 - Imagem obtida com o MEV (não foi permitida a divulgação do laboratório responsável por essa caracterização). *Fonte:* Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais *Níquel* – Unidade de São Miguel Paulista.

Sendo assim, a eq.(29) pode ser mais propriamente escrita da seguinte maneira:



Não foi encontrada nenhuma referência que tratasse especificamente de um processo industrial responsável por precipitar *sulfato de cálcio diidratado* sob as condições desenvolvidas nesse trabalho. No entanto, para se atingir resultados mais precisos de precipitação do sal de *cálcio* buscou-se conhecer alguns princípios fundamentais do processo de cristalização, que serão apresentados a seguir.

Cristalização:

Os mecanismos básicos de cristalização, tais como formação do gérmen ou semente e os mecanismos de nucleação^{12,13}, não serão expostos. Sendo assim, o trabalho apresentará a necessidade da criação de uma *supersaturação* e o controle do parâmetro conhecido como *velocidade de agitação*.

¹² Os fundamentos teóricos da cristalização podem ser encontrados em TILLER, W. A. *The Science of Crystallization: Phenomena and Defect Generation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 484.

¹³ Aplicações práticas do processo de cristalização podem ser encontradas em MULLIN, J. W. *Crystallization*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2001. 594.

Para que se tenha a ocorrência de cristalização (nucleação e crescimento dos cristais) em uma solução é preciso que o elemento que se deseja cristalizar encontre-se em condições de supersaturação nessa solução [23]. No escopo desse trabalho pode-se criar essa supersaturação promovendo a *evaporação* de parte do solvente e/ou adicionando à solução alguma substância que gere o **Efeito de Íon Comum** [23].

A supersaturação corresponde a uma situação de instabilidade de um elemento que se encontra sob essa condição em uma determinada solução. Exatamente por causa dessa instabilidade é que se torna possível a precipitação de uma substância. Em soluções **não-saturadas** ou **saturadas**, desde que respeitem condições normais de operação, **não** é possível a ocorrência de nucleação e/ou crescimento de cristais [23].

Além disso, outro fator fundamental para a ocorrência da cristalização é a *velocidade de agitação* da solução. Elevadas *velocidades de agitação* podem promover a desestruturação dos núcleos e/ou destruição dos cristais retardando, ou até mesmo impedindo, a ocorrência de cristalização. Sendo assim, esse parâmetro deve ser o menor possível de maneira a não permitir a sedimentação dos cristais, mantendo-os em suspensão de maneira a permitir o crescimento dos núcleos e cristais [24].

Exposto isso, criou-se condições para a execução dos experimentos propostos e interpretação dos resultados obtidos.

4.1.1 Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado

Método:

Utilizou-se três soluções de processo: **Solução T1067**, **Catolito de Níquel** e **Anolito de Níquel** e os seguintes passos foram seguidos:

- a) Coletou-se 10 litros de cada uma das soluções e dividiu-se em 10 amostras de 1 litro em béqueres de 2000 mL;

- b) Analisou-se as concentrações de *cálcio, níquel, cobalto e ácido sulfúrico livre* na solução inicial;
- c) Numerou-se as amostras de 1 a 10;
- d) Todas as amostras foram mantidas entre 60 e 65°C;
- e) Adicionou-se *ácido sulfúrico concentrado* a cada uma das amostras de acordo com o apresentado na *Tabela 4*;
- f) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos. Em seguida filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado e pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;
- g) Analisou-se a concentração de *cálcio, níquel e cobalto* no filtrado e calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*.
- h) Formulou-se os gráficos de ***Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre - CASL e Eficiência de Remoção de Cálcio - ERC x CASL***.

Tabela 4 – Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do *Efeito de Íon Comum* pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado.

| Amostra | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|--|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - | - |
| Am. 1 | 70 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 2 | 70 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 3 | 90 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 4 | 90 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 5 | 110 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 6 | 110 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 7 | 130 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 8 | 130 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 9 | 150 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 10 | 150 | 45 | 60 a 65 |

4.1.2 Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado

Esse teste foi realizado com a adição de *Sulfato de Níquel Hexaidratado* ao **Anolito de Níquel**.

Método:

Para a realização desse experimento os seguintes passos foram seguidos:

- a) Coletou-se 2 litros do **Anolito de Níquel**, e dividiu-se em 8 amostras de 250 mL em béqueres de 600 mL;
- b) Analisou-se as concentrações de *cálcio* e *ácido sulfúrico livre* na solução inicial;
- c) Numerou-se as amostras de 1 a 7;
- d) Todas as amostras foram mantidas entre 60 e 65°C;
- e) Adicionou-se *sulfato de níquel hexaidratado* a cada uma das amostras de acordo com o apresentado na *Tabela 5*;
- f) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos. Em seguida filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado, pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;
- g) Analisou-se a concentração de *cálcio* no filtrado e calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*.
- h) Formulou-se os gráficos de **Concentração de Cálcio contido na solução x CASL e ERC x CASL**.

Tabela 5 – Massa de Sulfato de Níquel Hexaidratado, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do *Efeito de Íon Comum* pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado.

| Amostra | Massa Sulfato de Níquel (g) | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - | - |
| Am. 1 | 5 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 2 | 10 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 3 | 15 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 4 | 20 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 5 | 30 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 6 | 40 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 7 | 50 | 45 | 60 a 65 |

4.1.3 Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (Matéria-Prima)

Esse teste foi realizado com a adição de *ácido sulfúrico concentrado* ao **Anolito de Níquel** seguida pela adição de *carbonato de níquel*. Os sub-itens 4.1.3.1 e 4.1.3.2 a seguir trazem a motivação para a realização desse experimento.

4.1.3.1 Equilíbrio e Expressão da Constante de Equilíbrio do *Sulfato de Cálcio Diidratado*

Sabe-se que o equilíbrio dos íons de *cálcio* que se forma nas soluções de *sulfato de níquel* da VMN-SMP é dado pela eq.(30). E, a constante de equilíbrio K_{ca} desse equilíbrio é dada por:

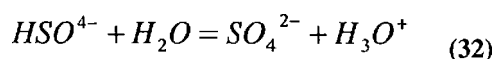
$$K_{ca} = [Ca^{2+}_{(aq)}] \times [SO_4^{2-}_{(aq)}] \quad (31)$$

Para chegar a essa expressão da constante de equilíbrio simplificada, considerou-se a concentração da água desprezível, a *atividade do sulfato de cálcio diidratado* e os *coeficientes de atividades* dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} iguais a **um** (1).

K_{ca} deve permanecer inalterada (constante) independentemente das variações ocorridas nas concentrações dos íons *cálcio* e *sulfato*, desde que a temperatura se mantenha constante. Dessa maneira, aumentando a concentração de *sulfato* promove-se uma redução na concentração do *cálcio*, o que implica em sua precipitação na forma de *sulfato de cálcio diidratado* [25].

4.1.3.2 Equilíbrio e Relação entre os Ânions e o pH da Solução

A seguir encontra-se o equilíbrio da segunda dissociação que o *ácido sulfúrico* pode sofrer [26]:



Esse equilíbrio pode ser reescrito de acordo com a eq.(33) [27]:

$$\text{Log}[(SO_4^{2-})/(HSO_4^-)] = -1,91 + pH \quad (33)$$

Pela eq.(33) conclui-se que para valores de *pH* superiores a **1,91** tem-se a relação $[SO_4^{2-}] > [HSO_4^-]$ satisfeita. Além disso, buscou-se respeitar o padrão de processo para o pH na etapa de *Lixiviação* no processo da *VMN-SMP* (2,2 a 2,4). Por isso, sugeriu-se o **pH** da solução teste estivesse entre 2,2 a 2,4

Sendo assim, quando se satisfaz essa relação criam-se condições favoráveis para a precipitação do *sulfato de cálcio diidratado*, pois haverá maior concentração de íons SO_4^{2-} na solução e, conseqüentemente, o equilíbrio da eq.(30) é deslocado no sentido da formação do precipitado.

Método:

Para a realização desse experimento os seguintes passos foram realizados:

- a) Coletou-se 3 litros do **Anolito de Níquel**, e dividiu-se em 3 amostras de 1 litro em béqueres de 2000 mL;
- b) Analisou-se as concentrações de *cálcio*, *níquel* e *ácido sulfúrico livre* na solução inicial;
- c) Numerou-se as amostras de 1 a 3;
- d) Todas as amostras foram mantidas entre 60 e 65°C;
- e) Adicionou-se *ácido sulfúrico concentrado* a cada uma das amostras de acordo com o apresentado na *Tabela 6*;
- f) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos e em seguida filtrou-se toda a solução;
- g) Analisou-se as concentrações de *cálcio* e de *ácido sulfúrico concentrado*;
- h) Em seguida adicionou-se *carbonato de níquel* até a solução atingir pH entre 2,2 e 2,4. Após a estabilização do pH, filtrou-se toda a solução e analisou-se as concentrações de *cálcio* e *níquel*. Calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*.
- i) Formulou-se os gráficos de ***Concentração de Cálcio contido na solução x CASL*** (antes da adição de carbonato), ***Concentração de Cálcio contido na solução x CASL*** (depois da adição de carbonato) e ***ERC após a Adição de Carbonato de níquel x Massa de Carbonato de níquel adicionada***.

Tabela 6 - Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperatura a serem praticados para a verificação do *Efeito de Íon Comum* pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima).

| Amostra | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|--|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - | - |
| Am. 1 | 65 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 2 | 75 | 45 | 60 a 65 |
| Am. 3 | 100 | 45 | 60 a 65 |

4.2 Efeito da Temperatura

Esse teste elevou a temperatura das soluções de processo (**Solução T1067**, **Catolito** e **Anolito de Níquel**), habitualmente entre 60 e 65°C. Abaixo encontra-se a motivação para esse experimento.

Motivação:

A **Figura 12** a seguir apresenta a variação de solubilidade com a temperatura para três sais de cálcio na água (*sulfato de cálcio diidratado*; *sulfato de cálcio anidro*; *sulfato de cálcio hemiidratado*).

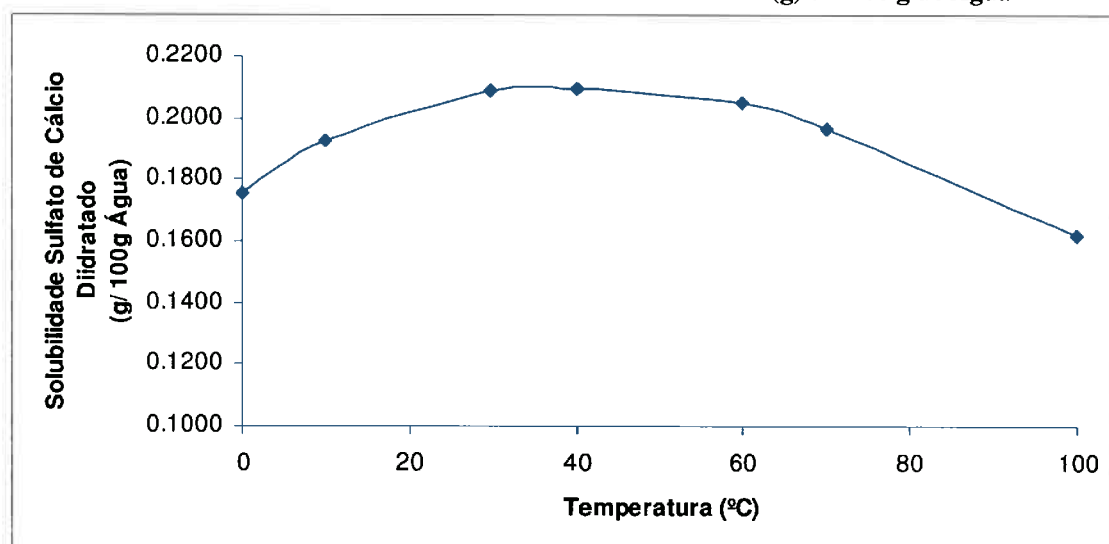
Pode-se observar que a curva de solubilidade do *gypsum* (ou gesso, ou *sulfato de cálcio diidratado*) tem com concavidade voltada para baixo, indicando a existência de um ponto de máxima solubilidade do *sulfato de cálcio diidratado* (que se dá aproximadamente a 40°C) [28].

A **Tabela 7** apresenta a variação da solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água de acordo com a temperatura [29]. A partir dessa tabela gerou-se o **Gráfico 1**, que é uma curva de solubilidade semelhante à curva apresentada na **Figura 12**.

Para a execução do experimento tanto as técnicas de aquecimento quanto as de resfriamento das soluções poderiam ser aplicadas. Porém, a prática industrial da **VMN-SMP** indica que para temperaturas inferiores a 40°C tem-se o início da precipitação de um complexo insolúvel de *sulfato de níquel e amônio*. Portanto, limitou-se a testar nesse experimento o *efeito do aumento de temperatura* na remoção de íons de cálcio das soluções de *sulfato de níquel*.

Tabela 7 – Solubilidade do *Sulfato de Cálcio Diidratado* (g) em 100 g de Água

| Temp. °C | Solubilidade (g/100 g água) |
|----------|-----------------------------|
| 0 | 0,1759 |
| 10 | 0,1928 |
| 20 | - |
| 30 | 0,2090 |
| 40 | 0,2097 |
| 50 | - |
| 60 | 0,2047 |
| 70 | 0,1966 |
| 80 | - |
| 90 | - |
| 100 | 0,1619 |

Gráfico 1 - Solubilidade do *Sulfato de Cálcio Diidratado* (g) em 100 g de Água

- e) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos. Em seguida filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado, pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;
- f) Analisou-se a concentrações de *cálcio*, *níquel* e *cobalto* do filtrado e calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*.
- g) Formulou-se os gráficos de ***Concentração de Cálcio contido na solução x Temperatura e ERC x Temperatura***.

Tabela 8 - Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação do Efeito da Temperatura na remoção de íons de *cálcio* de soluções de sulfato de níquel.

| Amostra | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - |
| Am. 1 | 45 | 70 |
| Am. 2 | 45 | 70 |
| Am. 3 | 45 | 80 |
| Am. 4 | 45 | 80 |
| Am. 5 | 45 | 90 |
| Am. 6 | 45 | 90 |
| Am. 7 | 45 | 100 |
| Am. 8 | 45 | 100 |

4.3 Combinação do Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura

Esse teste foi realizado variando-se a *concentração de ácido sulfúrico livre* e a *temperatura* das soluções de processo (*T1067*, *Catolito* e ***Anolito de Níquel***).

Método

Para a realização desse experimento os seguintes passos foram realizados:

- **Solução T1067 e Solução Catolito de Níquel:**

- a) Coletou-se 4 litros de cada uma das soluções, e dividiu-se em 8 amostras de 500 mL em béqueres de 2000 mL;

- b) Analisou-se as concentrações de *cálcio, níquel, cobalto, pH e temperatura* na solução inicial;
- c) Numerou-se as amostras de cada solução de 1 a 8;
- d) Elevou-se a *concentração de ácido sulfúrico livre* e a temperatura de a cada uma das amostras de acordo com o apresentado na *Tabela 9*;
- e) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos. Em seguida filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado, pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;
- f) Analisou-se a concentrações de *cálcio, níquel e cobalto* do filtrado e calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*;
- g) Formulou-se os gráficos de ***Concentração de Cálcio contido na solução x CASL*** e da ***ERC x CASL***.

Tabela 9 – Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação da Combinação do *Efeito de Íon Comum* e do *Efeito da Temperatura* na remoção de íons de *cálcio* nas soluções T1067 e *Catolito de Níquel*.

| Amostra | [H2SO4 livre] g/l | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|-------------------|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - | - |
| Am. 1 | 50 | 45 | 70 |
| Am. 2 | 150 | 45 | 70 |
| Am. 3 | 50 | 45 | 70 |
| Am. 4 | 150 | 45 | 70 |
| Am. 5 | 50 | 45 | 100 |
| Am. 6 | 150 | 45 | 100 |
| Am. 7 | 50 | 45 | 100 |
| Am. 8 | 150 | 45 | 100 |

- **Solução *Anolito de Níquel*:**

- a) Coletou-se 4 litros do ***Anolito de Níquel***, que foi dividida em 8 amostras de 500 mL cada em béqueres de 2000 mL;

- b) Analisou-se a concentração de *cálcio, níquel, cobalto, concentração de ácido sulfúrico concentrado e temperatura* na solução inicial;
- c) Numerou-se as amostras de 1 a 8;
- d) Elevou-se a *concentração de ácido sulfúrico livre* e a temperatura de a cada uma das amostras de acordo com o apresentado na *Tabela 10*;
- e) Todas as amostras foram agitadas por um período de 45 minutos. Em seguida filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado, pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;
- f) Analisou-se a concentrações de *cálcio, níquel e cobalto* do filtrado e calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*;
- g) Formulou-se os gráficos de ***Concentração de Cálcio contido na solução x CASL*** e da ***ERC x CASL***.

Tabela 10 - Concentrações de Ácido Sulfúrico Livre, Tempo de Agitação e Temperaturas a serem praticados para a verificação da Combinação do *Efeito de Íon Comum* e do Efeito da Temperatura na remoção de íons de cálcio no Anólito de Níquel.

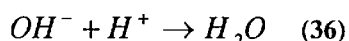
| Amostra | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Tempo de Agitação (min.) | Temperatura (°C) |
|-------------|--|--------------------------|------------------|
| Am. Inicial | - | - | - |
| Am. 1 | 75 | 45 | 70 |
| Am. 2 | 150 | 45 | 70 |
| Am. 3 | 75 | 45 | 70 |
| Am. 4 | 150 | 45 | 70 |
| Am. 5 | 75 | 45 | 100 |
| Am. 6 | 150 | 45 | 100 |
| Am. 7 | 75 | 45 | 100 |
| Am. 8 | 150 | 45 | 100 |

4.4 Resina de Troca Iônica

O conceito de *troca iônica* é amplamente aplicado em *Hidrometalurgia* para a separação de metais presentes em uma determinada solução aquosa, e tem como

intuito a purificação dessa solução por meio da extração dos íons metálicos de impurezas ou, mais raramente, remover os íons do metal de interesse nela contidos [31]. No entanto, essa técnica foi primeiramente utilizada para o abrandamento de “água dura” em 1905 [32] e então disseminada para outras áreas industriais, como por exemplo, indústria alimentícia – açúcar, indústria nuclear – urânio e indústria hidrometalúrgica – níquel, cobalto, cobre e ouro¹⁴ [33].

Esse fenômeno pode ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: (1) *troca catiônica*; (2) *troca aniônica*. O primeiro mecanismo pode ser expresso conforme a eq.(34) e é o mecanismo aceito academicamente e mais utilizado em escala industrial. Ao passo que o segundo mecanismo é circundado por controvérsias e apresenta aplicações bastante limitadas, sendo ainda objeto de discussões no meio acadêmico. As eq.(35) e eq.(36) correspondem a uma possibilidade para a ocorrência do fenômeno de *troca aniônica* [34-35].



Industrialmente, a aplicação da *troca iônica* ocorre de duas formas distintas. A primeira delas utiliza um método chamado de *Extração por Solvente*, em que a “solução extratante” (solução que contém a substância responsável pela *troca iônica*) encontra-se no estado **líquido**, ao passo que o material que se deseja tratar pode apresentar-se no estado sólido, líquido ou gasoso.

O segundo é chamado de *Resina de Troca Iônica*. A *Resina* e a substância geradora da *troca iônica* encontram-se no estado **sólido** e, portanto, a solução que se deseja

¹⁴ Uma lista mais detalhada sobre os processos que utilizam *troca iônica* pode ser encontrada em ZAGORODNI, A. A., *Introduction*. In: *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. 1 ed. Oxford: Elsevier BV, 2007. 469p. cap. 1, p. 1-7.

purificar deve apresentar-se no estado **líquido** ou **gasoso**. Cabe mencionar ainda que a substância extratante ou está adsorvida ou impregnada na *Resina*¹⁵.

Anteriormente abordou-se a questão da *Extração por Solvente* na *VMP-SMP* e se falou a respeito da "solução extratante" contendo *Cyanex 272* (substância extratante). Nesse processo a solução de *níquel* que se deseja purificar, evidentemente, encontra-se no estado **líquido** e, o mecanismo de *troca iônica* dá-se conforme demonstrado na eq.(11), o que implica dizer que se trata de uma *troca catiônica* (repare a semelhança entre a eq.(11) e (34)).

Sendo assim e mediante às limitações determinadas pela disponibilidade de materiais na *VMN-SMP*¹⁶, recorreu-se à literatura para a verificação da existência de um processo de *troca iônica*, que pudesse ser utilizado para a remoção dos íons de *cálcio* das soluções de *níquel* apresentadas nesse trabalho.

Com isso e sabendo-se que não se conhece processos dessa natureza que removam *cálcio* de uma solução sulfúrica de *níquel* (situação proposta por esse trabalho), chegou-se à *Resina de Troca Iônica LEWATIT® VP OC 1026* por meio do estudo do processo de *Extração por Solvente* em soluções aquosas contendo *níquel* dado por [36-37].

Conforme a *Tabela 11* existem 5 extratantes para a *Extração por Solvente* de soluções *Níquel/Cobalto*. Dessas 5 substâncias apenas *D2EHPA* foi facilmente encontrada em forma de *Resina de Troca Iônica* e por isso abordou-se sua aplicação nessa etapa do trabalho. Além disso, esse extratante "*apresenta extração de cálcio (...) preferencial à de cobalto e níquel*" [37]. A *Tabela 12*¹⁷ ratifica a frase de [37].

¹⁵ A teoria completa sobre *Resinas de Troca Iônica* pode ser encontrada em KUNIN, R., *Ion Exchange Resins*. 3 ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co. Inc., 1972, 504p.

¹⁶ Os custos de instalação/operação entre plantas industriais de *Extração por Solvente* e *Resina de Troca Iônica*, a dimensão espacial requerida por esses processos e o volume de solução a ser tratado pelos processos também foram considerados, dado que em todos os quesitos a *Extração por Solvente* é mais dispendiosa. Nesse sentido é de extrema importância ressaltar que não se encontrou uma literatura que comparasse os custos de instalação/operação dos dois processos e, dessa maneira, reuniões com os membros da equipe envolvida no projeto elucidou essa questão e determinou-se, assim, que a rota a ser seguida seria a *Resina de Troca Iônica*.

¹⁷ A *Tabela 12* é uma tabela modificada extraída de [39] para ressaltar a posição do *cálcio* na ordem de preferência de remoção.

Tabela 11 – Extratantes e a ordem cronológica em que a técnica começou a ser utilizada para a separação de cobalto e níquel [38].

| Table II Development/commercial application of cobalt-nickel extractants for sulphate solutions | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Extractant | 1960s | 1970s | 1980s | 1990s | 2000s |
| D2EHPA $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OH} \end{array}$ | | | | | |
| Versatic® 10 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | | | | | |
| PC-88A/ $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$ | | | | | |
| Ionquest® 801 Cyanex® 272 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$ | | | | | |
| Cyanex® 301 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{SH} \end{array}$ | | | | | |

Tabela 12 - Ordem de preferência de extração.

| | |
|------------|--|
| D2EHPA | Fe ³⁺ >Zn> Ca >Cu>Mg>Co>Ni |
| PC88A | Fe ³⁺ >Zn>Cu> Ca >Co>Mg>Ni |
| CYANEX 272 | Fe ³⁺ >Zn>Cu>Co>Mg> Ca >Ni |

Sendo assim, esse teste foi realizado fazendo-se a passagem de soluções de processo (T1067, Solução de Saída da *Extração por Solvente* – chamada de *SES* – modificada pelo método “a”, Solução *SES* – modificada pelo método “b”, Solução *SES* – modificada pelo método “c” e, **Catolito de Níquel**) por uma coluna vertical que apresentava em seu interior a resina de troca iônica LEWATIT® VP OC 1026¹⁸ que contém o extratante orgânico D2EHPA adsorvido a ela.

Método

Para a realização desse experimento os seguintes passos foram realizados:

- **Solução T1067 e Solução Catolito de Níquel:**

¹⁸ A ficha descritiva desse material pode ser encontrada no seguinte endereço eletrônico: <http://www.sybronchemicals.com/products/specialty/VPOC1026.pdf>

- a) Coletou-se 2 litro de cada uma das soluções, que se dividiu em 4 amostras de 400 mL cada em béqueres de 600 mL;
 - b) Analisou-se as concentrações de *cálcio, níquel, cobalto, cobre, zinco, manganês, magnésio, sódio, ferro, chumbo* e o *pH* da solução inicial;
 - c) Numerou-se as amostras de 1 a 4;
 - d) Mediu-se um volume de 100 mL de resina que foi adicionada ao funil de separação. Para uma melhor compactação da coluna, utilizou-se uma alíquota da própria solução como líquido de preenchimento juntamente com uma leve compactação proporcionada pelo bastonete de vidro e o algodão (o algodão foi deixado sobre a camada de resina para barrar a dispersão de resina durante a adição da solução);
 - e) Em seguida, fez-se passar pela coluna a amostra de número 1, de maneira que a torneira do funil foi ajustada para permitir que toda a solução passasse pela coluna em um tempo superior a uma hora;
 - f) Então, analisou-se a concentração de *cálcio, níquel, cobalto, cobre, zinco, manganês, magnésio, sódio, ferro* e *chumbo* da solução passante. E, calculou-se a *Eficiência de Remoção de Cálcio*. Repetiu-se esse teste (itens “d” e “e”) com as soluções de número 2, 3 e 4 (é importante lembrar que utilizou-se uma nova porção de resina para cada uma das soluções).
- Solução de Saída da Extração por Solvente modificada pelo tratamento “a”:
 - a) Coletou-se 2 litros da solução SES;
 - b) Tratou-se a solução com o tratamento “a” (o tratamento “a” consiste na agitação da solução a 65°C com adição de 2,0 gramas de *carvão ativo/litro de solução* por um período de 30 minutos);
 - c) Analisou-se a concentração de *cálcio, níquel, cobalto, cobre, zinco, manganês, magnésio, sódio, ferro, chumbo* e o *pH* da solução inicial;

- d) Dividiu-se a solução em 4 amostras de 400 mL cada (béqueres de 600 mL);
 - e) Numerou-se as amostras de 1 a 4;
 - f) Idem itens “d”, “e” e “f” em “Solução T1067 e Solução Catolito de Níquel”.
- Solução Saída da Extração por Solvente modificada pelo tratamento “b”:
 - a) Coletou-se 2 litros da solução de *Saída da Extração por Solvente*;
 - b) Tratou-se a solução com o tratamento “b” (o tratamento “b” consiste na aplicação do tratamento “a” duas vezes, adicionando-se uma etapa de filtração entre as duas aplicações);
 - c) Analisou-se a concentração de *cálcio, níquel, cobalto, cobre, zinco, manganês, magnésio, sódio, ferro, chumbo* e o *pH* da solução inicial;
 - d) Dividiu-se a solução em 4 amostras de 400 mL cada (béqueres de 600 mL);
 - e) Numerou-se as amostras de 1 a 4;
 - f) Idem itens “d”, “e” e “f” em “Solução T1067 e Solução Catolito de Níquel”.

Observação: o tempo mínimo de **uma** hora que cada amostra de 400 mL deveria **percorrer** a coluna contendo a *resina* foi determinado pelo parâmetro encontrado na ficha técnica da *resina* em questão¹⁹, que indicou uma relação $BV^{20}/hora$ de, no máximo, 15.

$$BV / hora \leq 15 \quad (37)$$

¹⁹ A ficha descritiva desse material pode ser encontrada no seguinte endereço eletrônico: <http://www.sybronchemicals.com/products/specialty/VPOC1026.pdf>

²⁰ *BV*, do inglês *Bed Volume*, corresponde ao volume de *Resina* utilizado dentro da coluna. No experimento em questão $BV = 100 \text{ mL}$.

Esse valor indica que em *uma hora* pode-se fazer passar pela coluna de *resina*, no máximo, um volume de solução que corresponda a 15 vezes o volume da *resina* utilizada nessa coluna. Nesse teste essa relação foi igual a 4, pois passou-se pela coluna 400 mL de cada amostra.

4.5 Dissolução do Resíduo de Incrustação

Motivação

Os problemas gerados pela precipitação do sal de *cálcio* (*Introdução*) são extremamente danosos ao processo produtivo. Porém, um deles em especial pode representar uma alternativa à remoção dos íons de *cálcio* da solução de *sulfato de níquel*: os **trocadores de calor**.

Os principais **trocadores de calor** da VMN-SMP são do tipo *Placa*, semelhantes ao apresentado na *Figura 13*.

Nas *Ilustrações 14 e 15* observa-se a incrustação gerada pela precipitação do sal de *cálcio* no **trocador de calor** responsável pelo aquecimento da solução da fábrica entre as etapas de *Eletrólise* e *Lixiviação*. É importante ressaltar que a frequência de limpeza desse trocador devido a incrustações por sal de *cálcio* é de **uma vez a cada 3 dias**, e em média retira-se **80 quilogramas** de material por limpeza.



Figura 13 – Esquema de um trocador de calor tipo “placas” ²¹.

A limpeza é realizada manualmente abrindo-se o trocador e aplicando-se golpes com um bastão de ferro até o total desprendimento do material aderido às suas placas. Esse procedimento danifica as placas do trocador além de representar mais um ponto em que a planta é parada parcialmente e parte da mão-de-obra dedica-se à essa função.

Tendo em vista o exposto acima e dado o potencial para remoção de *cálcio* apresentado pelo **trocador de calor**, buscou-se encontrar uma ou mais soluções capazes de dissolver o sal de *cálcio* que se forma e incrusta nos trocadores de calor.

²¹ *Figura* obtida em < <http://www.broilo.com.br/pt/imagem/produto-gd/59> > , 11/08/2009, 17:05.

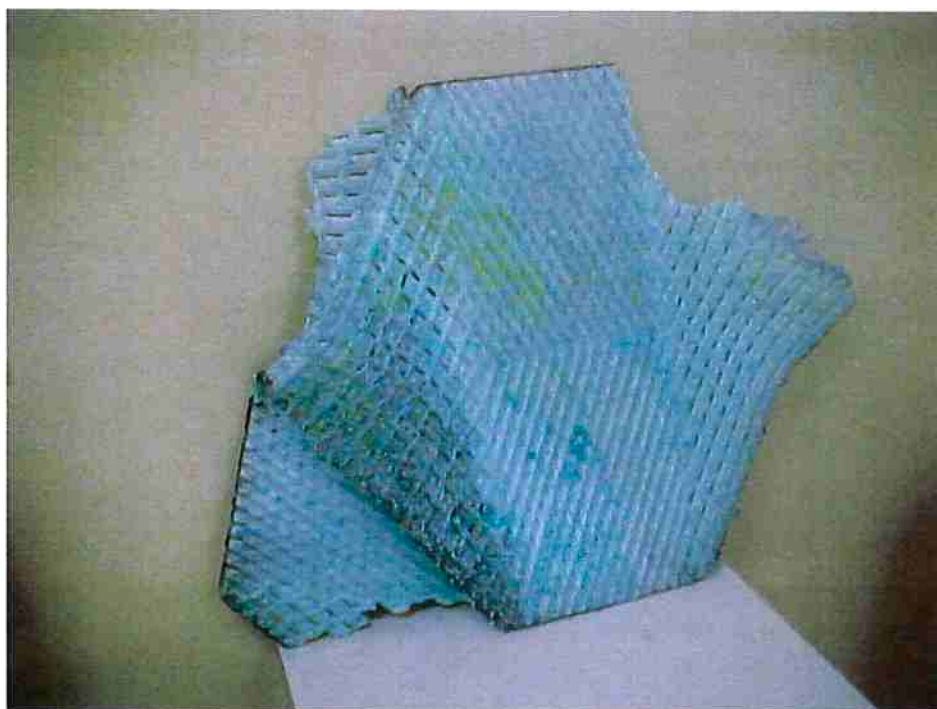


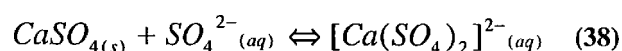
Figura 14 – “Placa” formada pela precipitação e acumulação do sulfato de cálcio diidratado no principal trocador da VMN-SMP (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).



Figura 15 – Material incrustado removido do mesmo trocador de calor da Figura 7 (Cortesia da Equipe da Engenharia de Processos da Votorantim Metais Níquel – Unidade de São Miguel Paulista).

De acordo com [40] o *sulfato de cálcio diidratado sólido* é dissolvido quando na presença das soluções de *sulfato de amônio a 10%*, *sulfato de sódio a 10%*, ou *ácido sulfúrico concentrado* desde que utilizadas todas **a quente**.

A dissolução do sal de *cálcio* se dá conforme a reação de complexação eq.(38). O complexo formado é estável e garante a permanência do sal em solução aquosa.



Além disso, [41] indica que o *ácido etilenodiaminotetracético* (comercialmente conhecido como **EDTA**) é um agente complexante largamente aplicado na indústria²² e é capaz de formar um complexo estável e solúvel de *cálcio* devido sua ação quelante [42]. A complexação de metais promovida pelo *EDTA* é dado de acordo com [43].

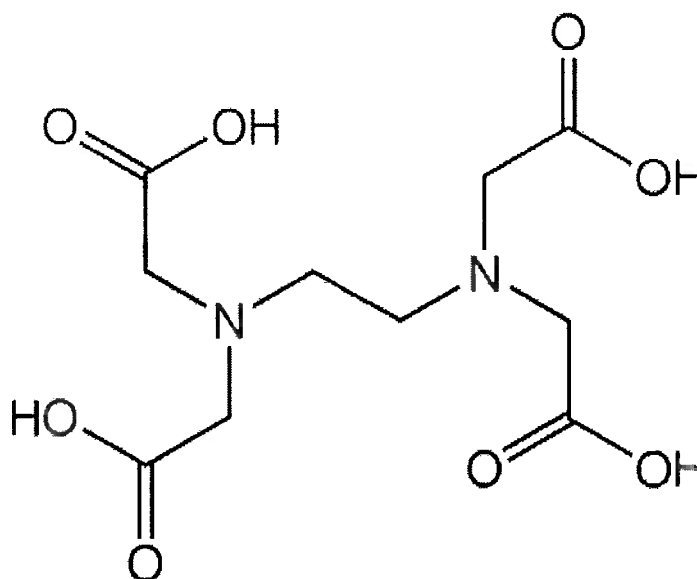


Figura 16 – Fórmula estrutural do ácido etilenodiaminotetracético [44].

Sendo assim, esse teste foi realizado com quatro soluções distintas: solução de *sulfato de amônio a 10%*, solução de *sulfato de sódio a 10%*, solução de *EDTA a 10%* e *ácido sulfúrico concentrado (98%)*.

²² Algumas aplicações para o *EDTA* podem ser obtidas em <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm#Practical%20Uses%20of%20EDTA>.

Método

Para a realização desse experimento os seguintes passos foram realizados:

- a) Separou-se 3 litros de cada uma das 4 soluções mencionadas anteriormente (solução de *sulfato de amônio* a 10%, solução de *sulfato de sódio* a 10%, solução de *EDTA* a 10% e *ácido sulfúrico concentrado* (98%)) e dividiu-se cada uma em 3 béqueres de 2000 mL;
- b) Numerou-se as amostras de 1 a 3;
- c) Pesou-se 3 amostras do resíduo do sal de *cálcio* formado nos trocadores de calor contendo cada uma delas 10 gramas;
- d) A cada um dos béqueres foi adicionada uma amostra de resíduo de sal de *cálcio*. Então, manteve-se a amostra 1 sob agitação por 1 hora, a amostra 2 por 2 horas e a amostra 3 por 3 horas. Para as três soluções a temperatura foi mantida em 65°C;
- e) Filtrou-se toda a solução em um filtro previamente pesado e pesou-se o resíduo no papel filtro seco ao ar;

Calculou-se a *Eficiência de Dissolução do Resíduo (EDR)*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho definiu-se *Eficiência de Remoção de Cálcio (ERC)* por meio da seguinte equação:

$$ERC(\%) = \frac{[Ca]_{inical} - [Ca]_{final}}{[Ca]_{inicial}} \times 100 \quad (39)$$

Em que $[Ca]_{inicial}$ representa a concentração de *cálcio* da solução inicial e $[Ca]_{final}$ representa a concentração de *cálcio* após o experimento. Unidade de concentração utilizada para os íons de *cálcio* é *ppm*.

Além disso, o valor teórico para a *Massa Teórica de Cálcio Removida* é dado pela eq.(40).

$$Massa\ Teórica\ Removida_{(g)} = \frac{[Ca]_{inicial} - [Ca]_{amostra}}{1000} \quad (40)$$

Com isso, pode-se iniciar a apresentação dos resultados obtidos.

5.1 Efeito de Íon Comum

5.1.1 Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado

Esse experimento utilizou três soluções: **Solução T1067** (solução que antecede a *Extração por Solvente*); **Catolito de Níquel** (solução que antecede a *Eletrólise* propriamente dita); **Anolito de Níquel** (solução gerada nas células eletrolíticas).

A seguir são apresentados os resultados obtidos para cada uma das soluções.

5.1.1.1 Solução T1067

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos para o teste com a **Solução T1067**.

A Tabela 13 revela que os parâmetros *[Ni]*, *[Co]* e *Temp.* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos em *Materiais e Métodos*. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro **CASL** (dado por *[H₂SO₄ livre]*) atingiu os valores esperados de: 70 gramas/L para *Am. 1* e *2*, 90 gramas/L para *Am. 3* e *4*, 110 gramas/L para *Am. 5* e *6*, 130 gramas/L para *Am. 7* e *8*, e 150 gramas/L para *Am. 9* e *10*.

Tabela 13 – Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado na Solução T1067.

| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm em solução | [Co] ppm | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Temp. °C |
|-------------|----------|---------------------|----------|--|----------|
| Am. Inicial | 89,4 | 512 | 1895 | 0,0 | 64,0 |
| Am. 1 | 89,0 | 467 | 1890 | 70,1 | 68,5 |
| Am. 2 | 88,9 | 466 | 1910 | 70,2 | 69,1 |
| Am. 3 | 89,4 | 385 | 1905 | 90,1 | 68,5 |
| Am. 4 | 89,8 | 380 | 1905 | 90,0 | 68,5 |
| Am. 5 | 89,0 | 316 | 1896 | 110,4 | 66,0 |
| Am. 6 | 89,3 | 325 | 1898 | 110,1 | 66,5 |
| Am. 7 | 89,3 | 255 | 1875 | 130,7 | 67,5 |
| Am. 8 | 89,0 | 250 | 1896 | 130,9 | 67,0 |
| Am. 9 | 89,4 | 212 | 1898 | 150,7 | 68,5 |
| Am. 10 | 89,3 | 208 | 1875 | 150,0 | 66,0 |

Tabela 14 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado na Solução T1067.

| Amostra | [Ca] ppm em solução | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Massa Resíduo (g) | ERC(%) |
|-------------|---------------------|--|-------------------|--------|
| Am. Inicial | 512 | 0,0 | - | - |
| Am. 1 | 467 | 70,1 | 0,0440 | 9 |
| Am. 2 | 466 | 70,2 | 0,0450 | 9 |
| Am. 3 | 385 | 90,1 | 0,1220 | 25 |
| Am. 4 | 380 | 90,0 | 0,1300 | 26 |
| Am. 5 | 316 | 110,4 | 0,1910 | 38 |
| Am. 6 | 325 | 110,1 | 0,1860 | 37 |
| Am. 7 | 255 | 130,7 | 0,2550 | 50 |
| Am. 8 | 250 | 130,9 | 0,2600 | 51 |
| Am. 9 | 212 | 150,7 | 0,2990 | 59 |
| Am. 10 | 208 | 150,0 | 0,3000 | 59 |

Com os valores contidos na *Tabela 14* construiu-se os gráficos da **Concentração de Cálcio contido na Solução T1067 x CASL (Gráfico 2)** e **ERC na Solução T1067 x CASL (Gráfico 3)**.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos dados por eq.(40).

Ainda pela *Tabela 14* pode-se concluir que para as amostras *Am. 9 e 10* (que apresentaram a maior **CASL**) apresentaram os maiores valores para a **ERC(%)** e para a *massa de resíduos*, respectivamente 59% (para as duas amostras) e 0,3000 gramas (*Am. 10*).

Fica claro pelos *Gráficos 2 e 3* que as duas séries de amostras (Série 1: *Am. Inicial, 1, 3, 5, 7 e 9*; Série 2: *Am. Inicial, 2, 4, 6, 8 e 10*) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com a **Solução T1067** pode ser reproduzido em laboratório com alta confiabilidade.

Gráfico 2 – Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado na Solução T1067.

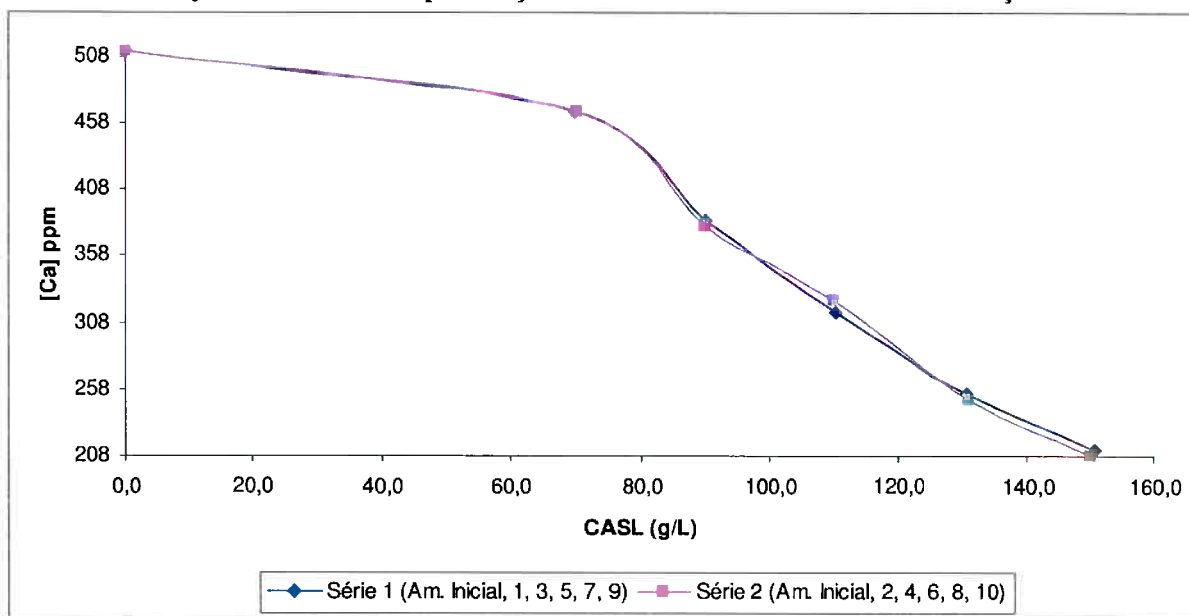
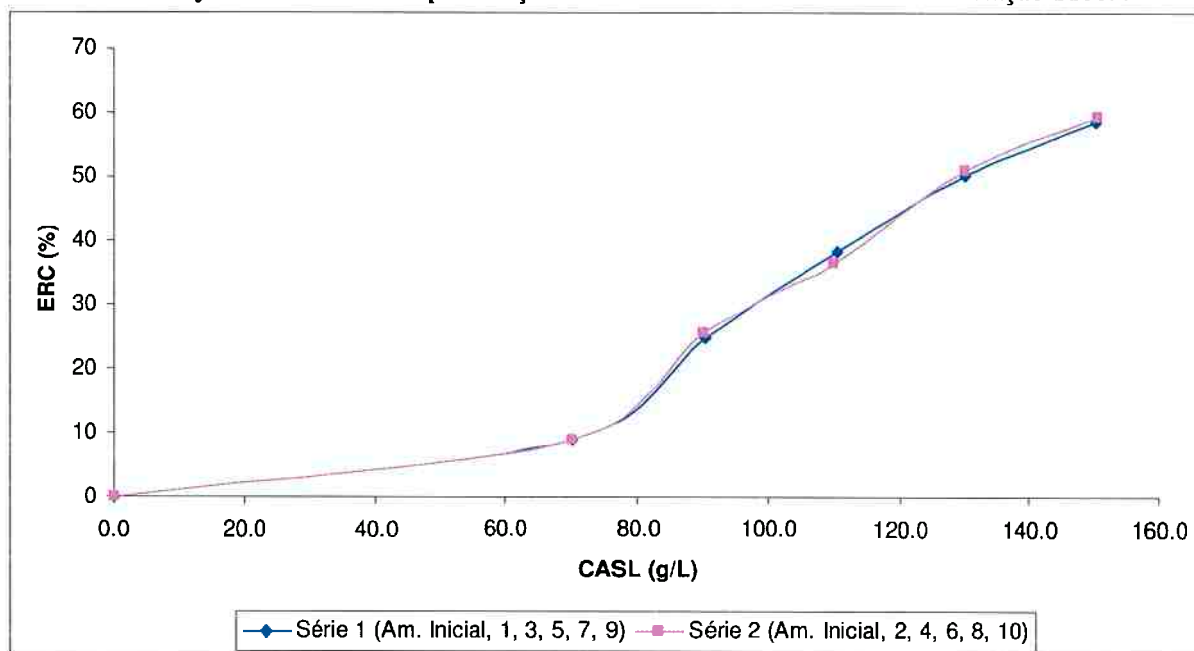


Gráfico 3 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado na Solução T1067.



5.1.1.2 Catolito de Níquel

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados obtidos para o teste com o **Catolito de Níquel**.

Tabela 15 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Catolito de Níquel

| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm em solução | [Co] ppm | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Temp. °C |
|-------------|----------|---------------------|----------|--|----------|
| Am. Inicial | 87,6 | 756 | 21 | 6,1 | 64,0 |
| Am. 1 | 87,7 | 726 | 21 | 70,5 | 64,7 |
| Am. 2 | 87,5 | 724 | 21 | 70,4 | 62,0 |
| Am. 3 | 87,6 | 672 | 21 | 90,3 | 61,9 |
| Am. 4 | 87,1 | 670 | 21 | 90,2 | 63,6 |
| Am. 5 | 87,5 | 540 | 21 | 110,6 | 64,1 |
| Am. 6 | 87,8 | 541 | 21 | 110,4 | 63,9 |
| Am. 7 | 87,9 | 451 | 21 | 130,7 | 63,9 |
| Am. 8 | 87,3 | 453 | 21 | 130,4 | 63,8 |
| Am. 9 | 87,4 | 376 | 20 | 150,9 | 63,9 |
| Am. 10 | 87,7 | 377 | 20 | 150,5 | 64,9 |

A *Tabela 15* revela que os parâmetros $[Ni]$, $[Co]$ e *Temp.* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos em *Materiais e Métodos*. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro **CASL** (dado por $[H_2SO_4 \text{ livre}]$) atingiu os valores esperados de: 70 gramas/L para *Am. 1* e *2*, 90 gramas/L para *Am. 3* e *4*, 110 gramas/L para *Am. 5* e *6*, 130 gramas/L para *Am. 7* e *8*, e 150 gramas/L para *Am. 9* e *10*.

Tabela 16 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Catolito de Níquel

| Amostra | [Ca] ppm em solução | $[H_2SO_4 \text{ livre}]$ g/l | Massa Resíduo (g) | ERC(%) |
|-------------|---------------------|-------------------------------|-------------------|--------|
| Am. Inicial | 756 | 6,1 | - | - |
| Am. 1 | 726 | 70,5 | 0,0298 | 4 |
| Am. 2 | 724 | 70,4 | 0,0297 | 4 |
| Am. 3 | 672 | 90,3 | 0,0830 | 11 |
| Am. 4 | 670 | 90,2 | 0,0851 | 11 |
| Am. 5 | 540 | 110,6 | 0,2154 | 29 |
| Am. 6 | 541 | 110,4 | 0,2144 | 28 |
| Am. 7 | 451 | 130,7 | 0,3040 | 40 |
| Am. 8 | 453 | 130,4 | 0,3020 | 40 |
| Am. 9 | 376 | 150,9 | 0,3795 | 50 |
| Am. 10 | 377 | 150,5 | 0,3783 | 50 |

Com os valores contidos na *Tabela 16* construiu-se os gráficos da **Concentração de Cálcio contido no Catolito de Níquel x CASL (Gráfico 4)** e **ERC no Catolito de Níquel x CASL (Gráfico 5)**. Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos dados por eq.(40)

Ainda pela *Tabela 16* pode-se concluir que para as amostras *Am. 9* e *10* (que apresentaram a maior **CASL**) apresentaram os maiores valores para a **ERC(%)** e para a *massa de resíduos*, respectivamente 50% (para as duas amostras) e 0,3795 gramas (*Am. 9*).

Fica claro pelos *Gráficos 4* e *5* que as duas séries de amostras (Série 1: *Am. Inicial*, 1, 3, 5, 7 e 9; Série 2: *Am. Inicial*, 2, 4, 6, 8 e 10) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com o **Catolito de Níquel** pode ser reproduzido em laboratório com alta confiabilidade.

Gráfico 4 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado para o Catolito de Níquel.

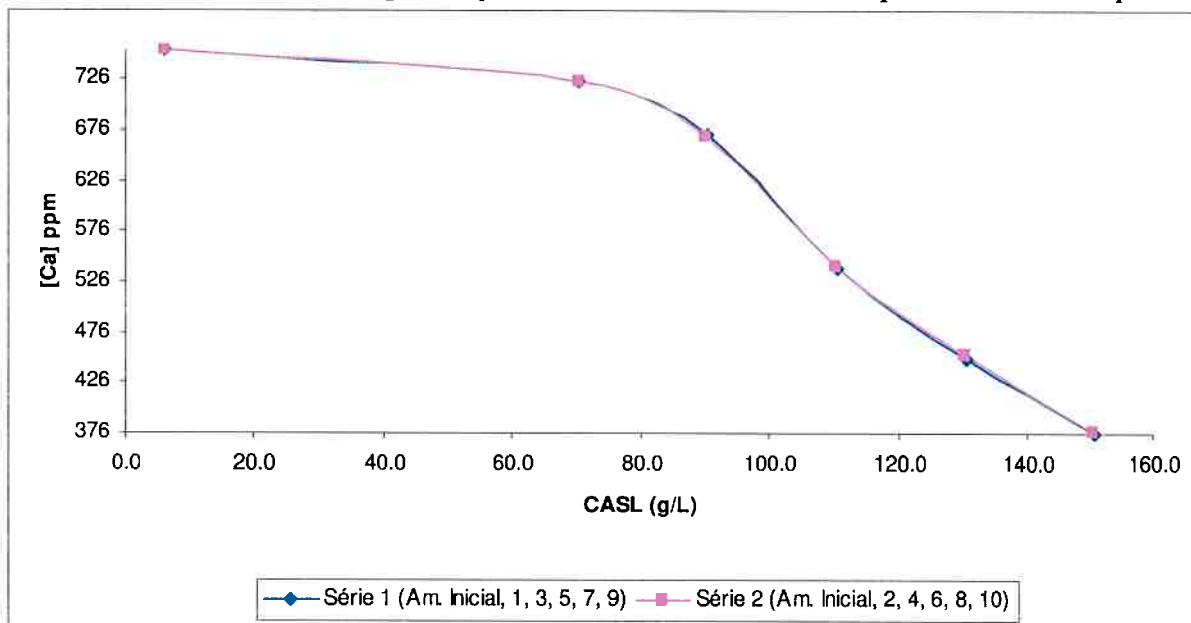
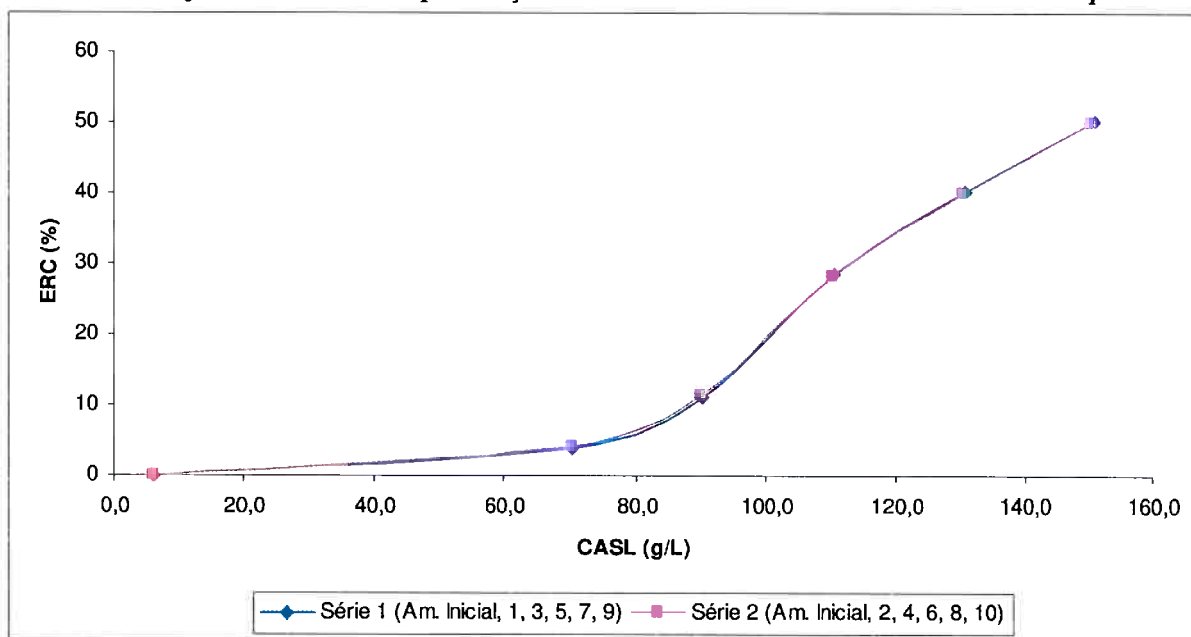


Gráfico 5 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado o Catolito de Níquel



5.1.1.3 Anolito de Níquel

As Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados obtidos para o teste com o **Anolito de Níquel**.

É importante notar que a **CASL** do **Anolito de Níquel** na amostra *Am. Inicial* (58,3 gramas/L) foi bastante superior à do **Catolito de Níquel** (6,1 gramas/L).

Tabela 17 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Anolito de Níquel

| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm em solução | [Co] ppm | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Temp. °C |
|-------------|----------|---------------------|----------|--|----------|
| Am. Inicial | 63,5 | 437 | 9 | 58,3 | 63,5 |
| Am. 1 | 63,6 | 384 | 8 | 70,4 | 64,0 |
| Am. 2 | 63,1 | 385 | 9 | 70,5 | 63,0 |
| Am. 3 | 63,2 | 341 | 8 | 90,0 | 65,2 |
| Am. 4 | 63,5 | 339 | 8 | 90,2 | 65,9 |
| Am. 5 | 63,6 | 292 | 8 | 110,7 | 65,0 |
| Am. 6 | 63,6 | 297 | 8 | 110,3 | 65,0 |
| Am. 7 | 63,1 | 257 | 9 | 130,4 | 63,8 |
| Am. 8 | 63,2 | 247 | 8 | 130,5 | 63,7 |
| Am. 9 | 63,5 | 214 | 9 | 150,7 | 64,9 |
| Am. 10 | 63,6 | 212 | 9 | 150,9 | 67,2 |

A Tabela 17 revela que os parâmetros *[Ni]*, *[Co]* e *Temp.* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos em *Materiais e Métodos*. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro **CASL** (dado por *[H₂SO₄ livre]*) atingiu os valores esperados de: 70 gramas/L para *Am. 1* e *2*, 90 gramas/L para *Am. 3* e *4*, 110 gramas/L para *Am. 5* e *6*, 130 gramas/L para *Am. 7* e *8*, e 150 gramas/L para *Am. 9* e *10*.

Tabela 18 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Ácido Sulfúrico Concentrado no Anólito de Níquel

| Amostra | [Ca] ppm em solução | [H ₂ SO ₄ livre] g/l | Massa Resíduo (g) | ERC(%) |
|-------------|---------------------|--|-------------------|--------|
| Am. Inicial | 437 | 58,3 | - | - |
| Am. 1 | 384 | 70,4 | 0,0580 | 11 |
| Am. 2 | 385 | 70,5 | 0,0550 | 13 |
| Am. 3 | 341 | 90,0 | 0,0941 | 22 |
| Am. 4 | 339 | 90,2 | 0,0988 | 23 |
| Am. 5 | 292 | 110,7 | 0,1397 | 32 |
| Am. 6 | 297 | 110,3 | 0,1409 | 32 |
| Am. 7 | 257 | 130,4 | 0,1821 | 42 |
| Am. 8 | 247 | 130,5 | 0,1927 | 44 |
| Am. 9 | 214 | 150,7 | 0,2233 | 51 |
| Am. 10 | 212 | 150,9 | 0,2257 | 52 |

Com os valores contidos na *Tabela 18* construiu-se os gráficos da **Concentração de Cálcio contido no Catolito de Níquel x CASL (Gráfico 6)** e **ERC no Catolito de Níquel x CASL (Gráfico 7)**. Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos dados pela equação eq.(40).

Ainda pela *Tabela 18* pode-se concluir que para as amostras *Am. 9* e *10* (que apresentaram a maior **CASL**) apresentaram os maiores valores para a **ERC(%)** e para a *massa de resíduos*, respectivamente 52% (*Am. 10*) e 0,2257 gramas (*Am. 10*).

Fica claro pelos *Gráficos 6* e *7* que as duas séries de amostras (Série 1: *Am. Inicial*, 1, 3, 5, 7 e 9; Série 2: *Am. Inicial*, 2, 4, 6, 8 e 10) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com o **Anólito de Níquel** pode ser reproduzido em laboratório com alta confiabilidade.

Gráfico 6 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado para o Anólito de Níquel.

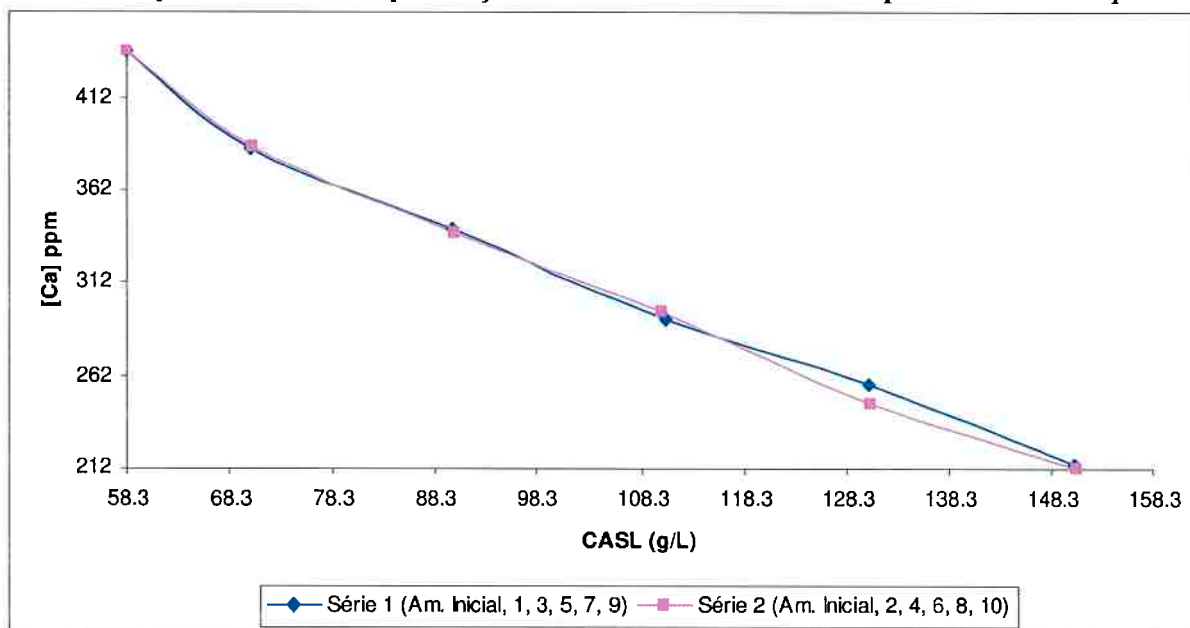
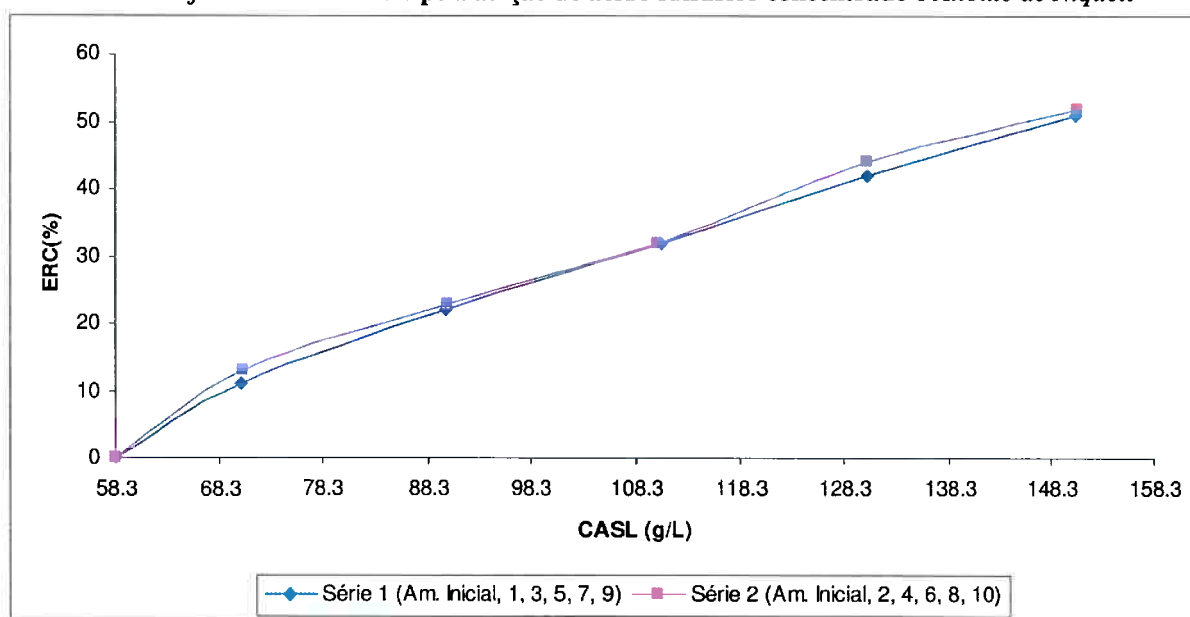


Gráfico 7 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela adição de ácido sulfúrico concentrado o Anólito de Níquel.



5.1.1.4 Comparação dos Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o *Efeito de Íon Comum nas Soluções de Sulfato de Níquel*

De acordo com os resultados obtidos no experimento que verificou o ***Efeito de Íon Comum*** na remoção de íons de cálcio na forma de *sulfato de cálcio diidratado sólido* das *soluções de sulfato de níquel* formulou-se a tabela a seguir.

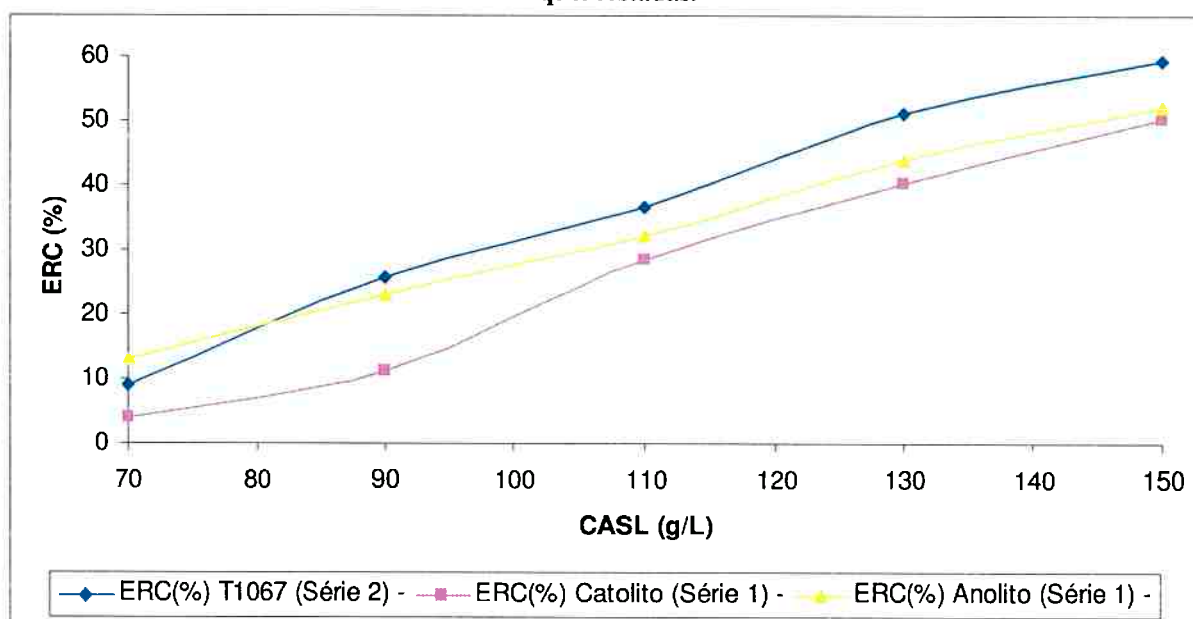
Tabela 19 – Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o Efeito de Íon Comum nas Soluções de Sulfato de Níquel.

| ERC(%) | | |
|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <i>T1067 (Série 2)</i> | <i>Catolito (Série 1)</i> | <i>Anolito (Série 1)</i> |
| - | - | - |
| 9 | 4 | 13 |
| 26 | 11 | 23 |
| 37 | 29 | 32 |
| 51 | 40 | 44 |
| 59 | 50 | 52 |

Como pode se observar nessa tabela apenas levou-se em consideração a série que apresentou melhor ***ERC(%)*** para cada uma das soluções testadas: *T1067 – Série 2*; ***Catolito de Níquel – Série 1***; ***Anolito de Níquel – Série 1***. Posto isso, chegou-se ao *Gráfico 8*.

Sendo assim, concluí-se que o experimento apresentou melhores resultados quando aplicado à *T1067*, em que atingiu uma ***ERC*** de 59%. Ao passo que o ***Catolito de Níquel*** resultou uma ***ERC*** de 50% e o ***Anolito de Níquel*** 52%.

Gráfico 8 - Melhores resultados para a Eficiência de Remoção de Cálcio – ERC (%) x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre no experimento de Verificação do Efeito de Íon Comum nas soluções de sulfato de níquel testadas.



5.1.2 Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Para a execução desse teste utilizou-se apenas o **Anolito de Níquel**, devido a sua elevada concentração de *ácido sulfúrico livre* (aproximadamente 50 gramas/L), na tentativa de simular o processo de *Lixiviação* desenvolvido na *VMN-SMP*.

Esse teste não foi aplicado às soluções **T1067** e **Catolito de Níquel** pois a concentração de *níquel* elevada nessas soluções acarretaria a precipitação indevida de *níquel*, o que de fato não traria benefícios ao processo produtivo da companhia.

Na *Tabela 20* encontra-se a massa de **Sulfato de Níquel** adicionada em cada amostra, as massas dos resíduos que ficaram retidos no filtro e a concentração de *cálcio* analisada em cada amostra (*Am. Inicial* representa a solução “mãe”, isso é, a solução que deu origem às amostras de *Am. 1* a *7*).

Tabela 20 - Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado no Anólito de Níquel.

| Amostra | massa NiSO_4 adicionada(g) | massa resíduo(g) | [Ca] ppm em solução |
|-------------|-------------------------------------|------------------|---------------------|
| Am. Inicial | 0,0000 | - | 750 |
| Am. 1 | 5,0113 | 0,0540 | 695 |
| Am. 2 | 10,0019 | 0,1370 | 611 |
| Am. 3 | 15,0077 | 0,2101 | 537 |
| Am. 4 | 20,0010 | 0,2553 | 492 |
| Am. 5 | 30,0075 | 0,2688 | 481 |
| Am. 6 | 40,0018 | 0,2754 | 474 |
| Am. 7 | 50,0076 | 0,3101 | 436 |

Nota-se que a massa de resíduo aumentou com o aumento da massa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada, indicando maior remoção dos íons de *cálcio* das amostras, isto é, maior precipitação de *sulfato de cálcio diidratado*.

A *Tabela 21* apresenta os valores da **ERC(%)**. Nota-se que o ponto em que se dosou a maior massa de *sulfato de níquel hexaidratado* coincide com a maior **ERC** (42%).

Os dados contidos nas *Tabelas 20* e *21* foram utilizados para a elaboração dos *Gráficos 9* e *10* que são apresentados a seguir.

Pelo *Gráfico 10* pode-se observar a existência de um “*ponto ótimo*” (indicado no gráfico) de retirada dos íons de *cálcio*, à medida que a *curva de eficiência* não apresenta crescimento pronunciado e sofre uma grande queda a partir da amostra *Am. 4*. O referido ponto tem **ERC igual a 34%** e ocorreu para uma adição de aproximadamente *20 gramas* de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Sendo assim, uma adição elevada desse material não apresentaria eficácia satisfatoriamente elevada e geraria um consumo desnecessário do sal de *níquel*, elevando os custos em âmbito industrial.

Tabela 21 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado no Anólito de Níquel.

| Amostra | [Ca] ppm | ERC(%) |
|-------------|----------|--------|
| Am. Inicial | 750 | 0% |
| Am. 1 | 695 | 7% |
| Am. 2 | 611 | 19% |
| Am. 3 | 537 | 28% |
| Am. 4 | 492 | 34% |
| Am. 5 | 481 | 36% |
| Am. 6 | 474 | 37% |
| Am. 7 | 436 | 42% |

Gráfico 9 - Concentração de Cálcio contida na solução x Massa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado no Anólito de Níquel.

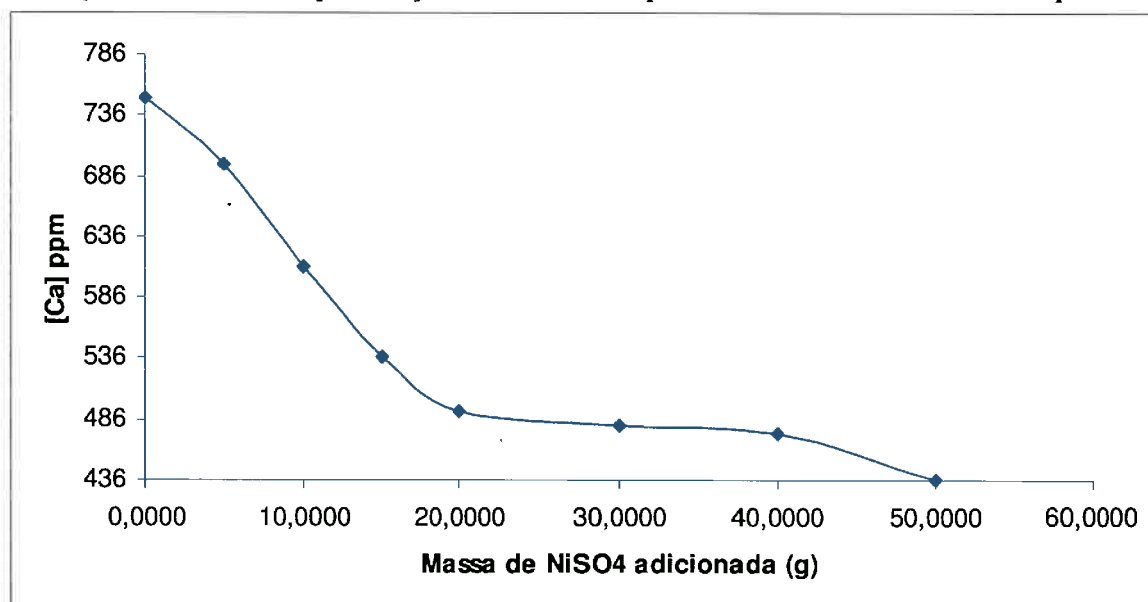
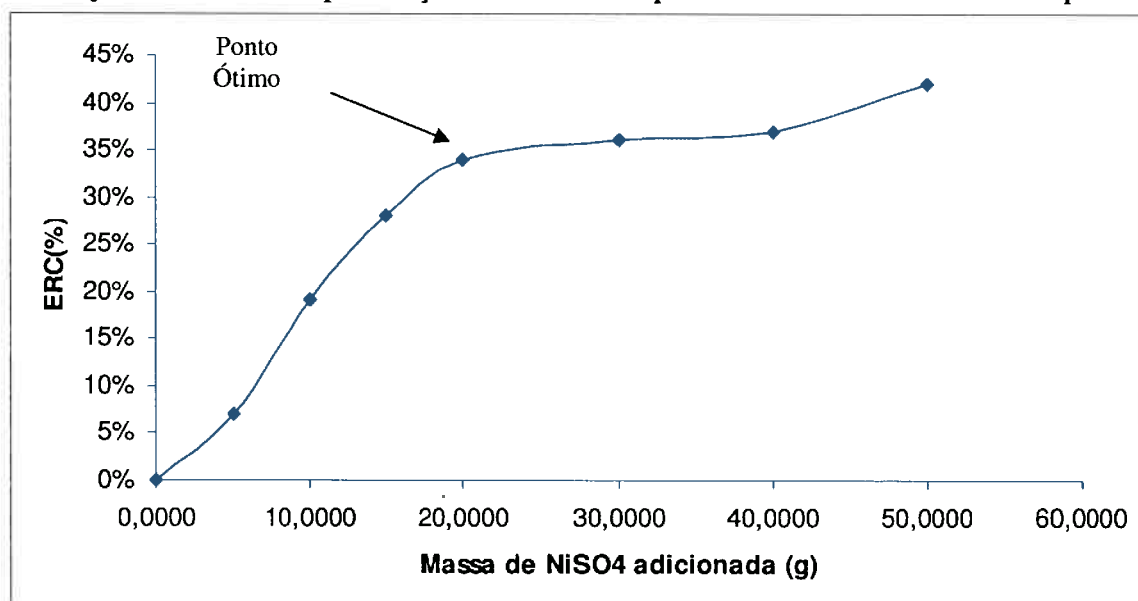


Gráfico 10 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Massa de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição de Sulfato de Níquel Hexaidratado no Anólito de Níquel.



5.1.3 Adição Combinada de *Ácido Sulfúrico Concentrado* e *Carbonato de Níquel* (Matéria-Prima) – Simulação do Processo Industrial

Para a execução desse teste utilizou-se apenas o **Anolito de Níquel**, devido a sua elevada concentração de *ácido sulfúrico livre* (aproximadamente 50 gramas/L), na tentativa de simular o processo de *Lixiviação* desenvolvido na VMN-SMP.

Esse teste não foi aplicado às soluções **T1067** e **Catolito de Níquel** pois a concentração de *níquel* elevada nessas soluções acarretaria a precipitação indevida de *níquel*, o que de fato não traria benefícios ao processo produtivo da companhia.

A **Tabela 22** apresenta os resultados obtidos com o teste de adição combinada de *ácido sulfúrico concentrado* e *carbonato de níquel* (matéria-prima).

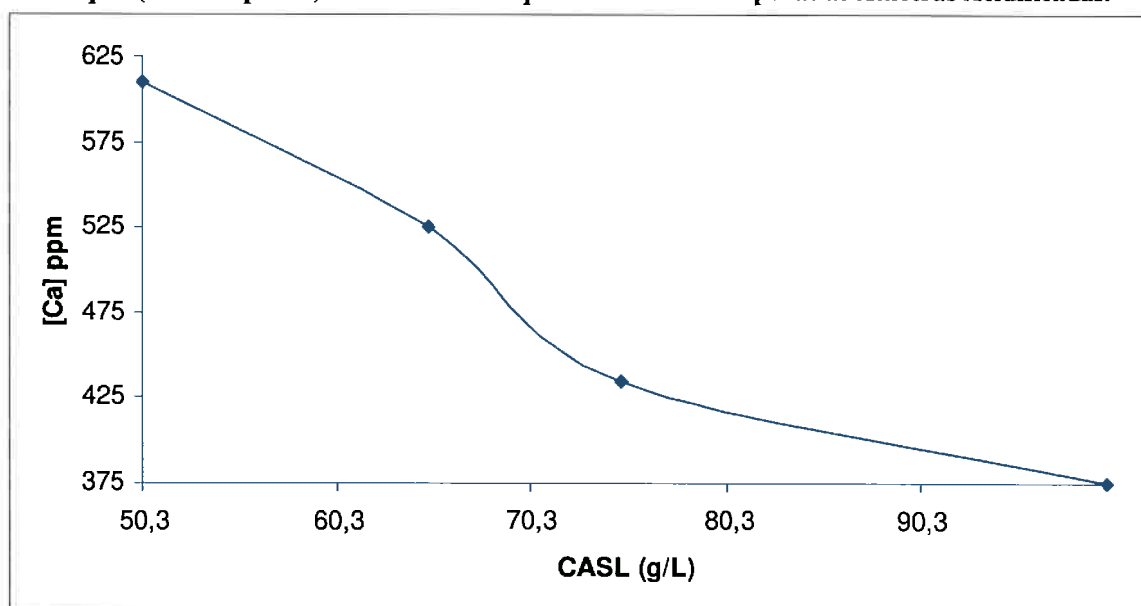
Tabela 22 – Resultados para o Teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anolito de Níquel.

| Amostra | [Ca ²⁺] ppm | [Ni ²⁺] g/L | [H ₂ SO _{4livre}] g/L | pH | NiCO ₃ (g) |
|------------------|-------------------------|-------------------------|--|------|-----------------------|
| Am. Inicial | 610 | 62,70 | 50,3 | - | - |
| Am.1 Acidificada | 525 | - | 65,0 | - | - |
| Am.1 Final | 485 | 94,00 | - | 2,39 | 83,12 |
| Am.2 Acidificada | 435 | - | 74,8 | - | - |
| Am.2 Final | 575 | 100,00 | - | 2,37 | 107,21 |
| Am.3 Acidificada | 375 | - | 99,9 | - | - |
| Am.3 Final | 599 | 114,40 | - | 2,36 | 130,44 |

A tendência apresentada pelo **Gráfico 11** (correspondente às amostras Am. 1, 2 e 3 Acidificadas) já era esperada, pois pelo experimento **V.1.1 Adição de Ácido sulfúrico concentrado** comprovou-se que o aumento da **Concentração de Ácido Sulfúrico Livre** favorece a precipitação do *sulfato de cálcio diidratado*, implicando na diminuição da concentração de *cálcio* na solução.

Porém, quando se leva em consideração as análises realizadas depois da adição do *carbonato de níquel* a tendência é a formação de uma curva em “U”. Pode-se observar uma redução na concentração de *cálcio* para a amostra *Am. 1 Final* que, no entanto, é seguida por um aumento dessa concentração para as amostras *Am. 2* e *3 Finais*. O **Gráfico 12** apresenta o formato em “U” da curva do experimento.

Gráfico 11 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do *Efeito de Íon Comum* pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anólito de Níquel considerando Apenas as Amostras Acidificadas.



A *Tabela 23* apresenta os valores das **ERC(%)** para esse experimento e o *Gráfico 13* os expressa em função da *massa de carbonato de níquel adicionada*.

Dois pontos nessa experiência foram bastante relevantes: 1) a filtração das três soluções após a adição do *carbonato de níquel* foi demorada, devido à grande quantidade de material insolúvel presente nessa substância, que acabam por obstruir parcialmente os poros do filtro; 2) após certo tempo de repouso (aproximadamente 45 minutos) a única solução que apresentou precipitação significativa de *sulfato de níquel* foi aquela em adicionou-se a maior quantidade de *carbonato de níquel*, indicativo de que o ponto de saturação do *sulfato de níquel* na solução foi ultrapassado.

Tabela 23 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito de Íon Comum Pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anólito de Níquel.

| Amostra | [Ca ²⁺] ppm | [H ₂ SO ₄ livre] g/L | ERC(%) |
|------------------|-------------------------|--|--------|
| Am. Inicial | 610 | 50,3 | - |
| Am.1 Acidificada | 525 | 65,0 | - |
| Am.1 Final | 485 | - | 20 |
| Am.2 Acidificada | 435 | 74,8 | - |
| Am.2 Final | 575 | - | 6 |
| Am.3 Acidificada | 375 | 99,9 | - |
| Am.3 Final | 599 | - | 2 |

Gráfico 12 - Concentração de Cálcio contido na solução x Concentração de Ácido Sulfúrico Livre para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anólito de Níquel após a adição do carbonato de níquel.

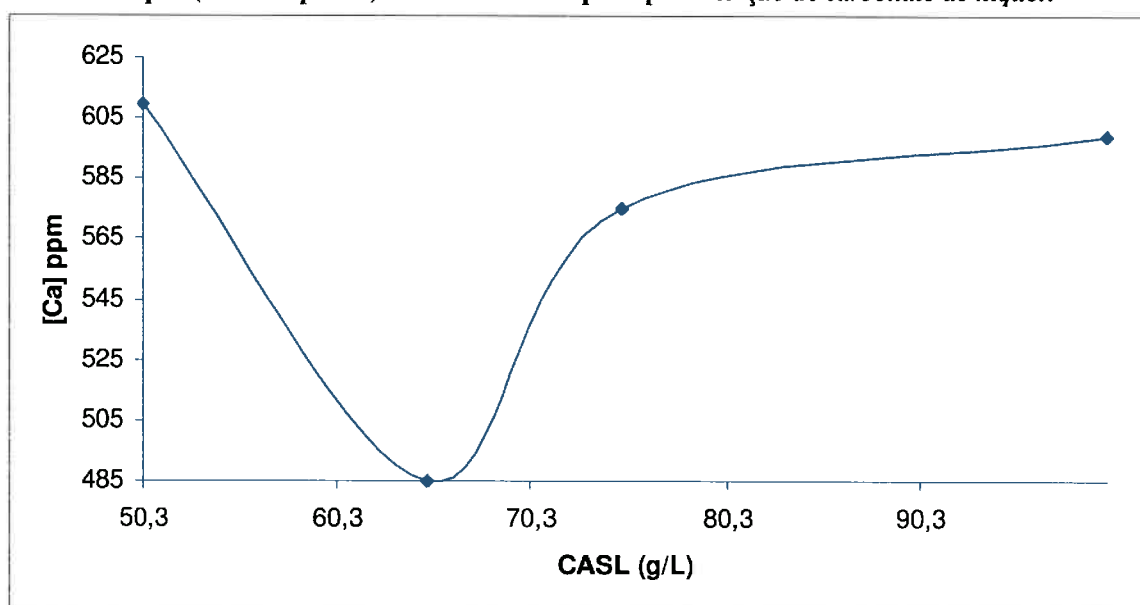
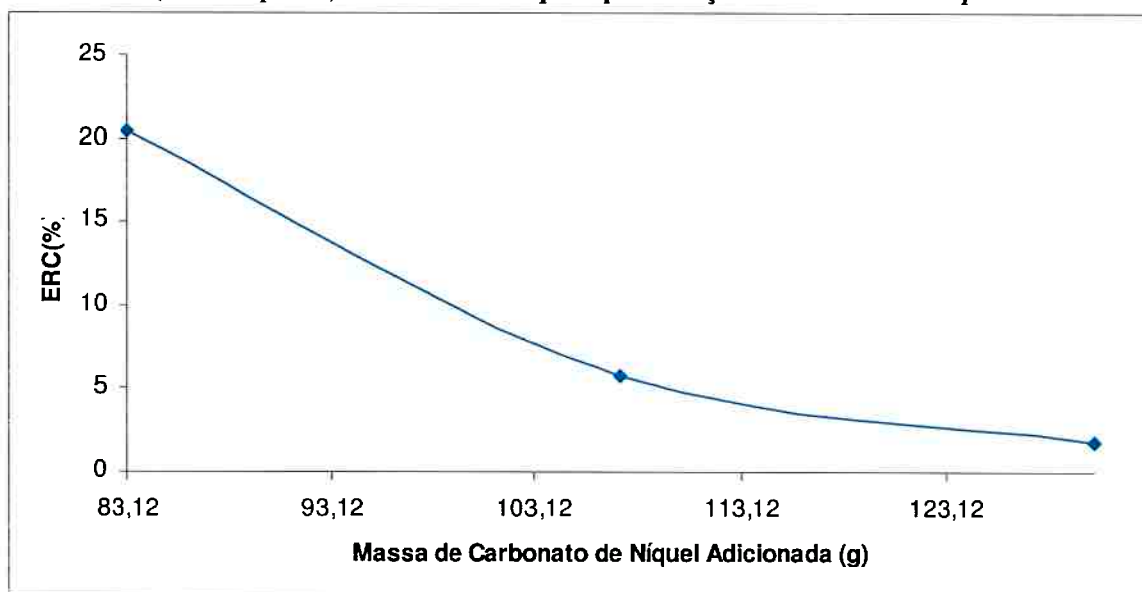


Gráfico 13 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC (%) x Massa de NiCO_3 adicionada para o teste do Efeito de Íon Comum pela Adição Combinada de Ácido Sulfúrico Concentrado e Carbonato de Níquel (matéria-prima) no Anólito de Níquel após a adição do *carbonato de níquel*.



Vale lembrar que a massa dos resíduos não foi utilizada como parâmetro para identificação de possível precipitação de *sulfato de cálcio*, pois a massa que se adicionou de *carbonato de níquel* não é igual para as três amostras, o que promove aumento da massa de material insolúvel nesses resíduos com aumento da massa dosada, distorcendo assim o resultado final.

Com isso, esse teste apresentou uma nova possibilidade para a remoção do *cálcio* do **Anólito de Níquel**. No entanto, quanto maior a concentração de *ácido sulfúrico livre* e conseqüentemente maior a massa de *carbonato de níquel* para se atingir o *pH* desejado, menor a eficiência de remoção no resultado final. Inclusive, pode-se observar um aumento de concentração do elemento após o processo de acidificação, significando uma sobreposição entre as duas adições do teste.

Atingiu-se uma **Eficiência de Remoção de Cálcio** de 20% para uma *Concentração de Ácido Sulfúrico Livre* igual a 63,5 g/L, *pH* igual a 2,39 e 83,12 gramas de NiCO_3 .

5.2 Efeito da Temperatura

5.2.1 Solução T1067

Os resultados encontrados para a **Solução T1067** referentes ao teste do *Efeito da Temperatura* foram inseridos na *Tabela 24*.

A *Tabela 24* revela que os parâmetros *[Ni]* e *[Co]* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro *Temperatura da Solução* (dado por *Temp. °C*) atingiu os valores esperados de 70°C para *Am. 1* e *2*, 80°C para *Am. 3* e *4*, 90°C para *Am. 5* e *6*, 100°C para *Am. 7* e *8*.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Tabela 24 - Resultados para o Teste do *Efeito da Temperatura* com a Solução T1067.

| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm | [Co] ppm | Temp. °C | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| Am. Inicial | 96,00 | 557 | 1807 | 62,0 | - |
| Am. 1 | 96,10 | 544 | 1815 | 70,0 | 0,0122 |
| Am. 2 | 96,10 | 545 | 1806 | 70,1 | 0,0122 |
| Am. 3 | 96,00 | 531 | 1807 | 80,0 | 0,0267 |
| Am. 4 | 96,10 | 532 | 1806 | 80,4 | 0,0249 |
| Am. 5 | 96,20 | 522 | 1806 | 91,0 | 0,0339 |
| Am. 6 | 96,10 | 522 | 1807 | 90,7 | 0,0341 |
| Am. 7 | 96,30 | 516 | 1814 | 99,3 | 0,0399 |
| Am. 8 | 96,10 | 512 | 1813 | 99,0 | 0,0444 |

Com os valores contidos na *Tabela 24* construiu-se o gráfico da **Concentração de Cálcio contido na Solução T1067 x Temperatura °C (Gráfico 14)**.

Gráfico 14 – Concentração de Cálcio contido na Solução T1067 x Temperatura (°C) para o Teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067.

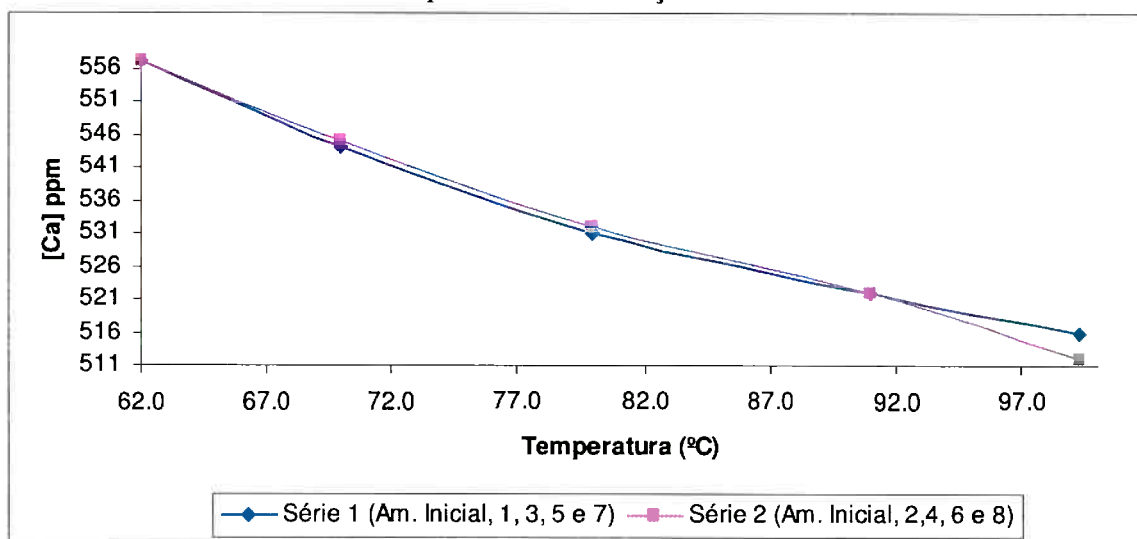


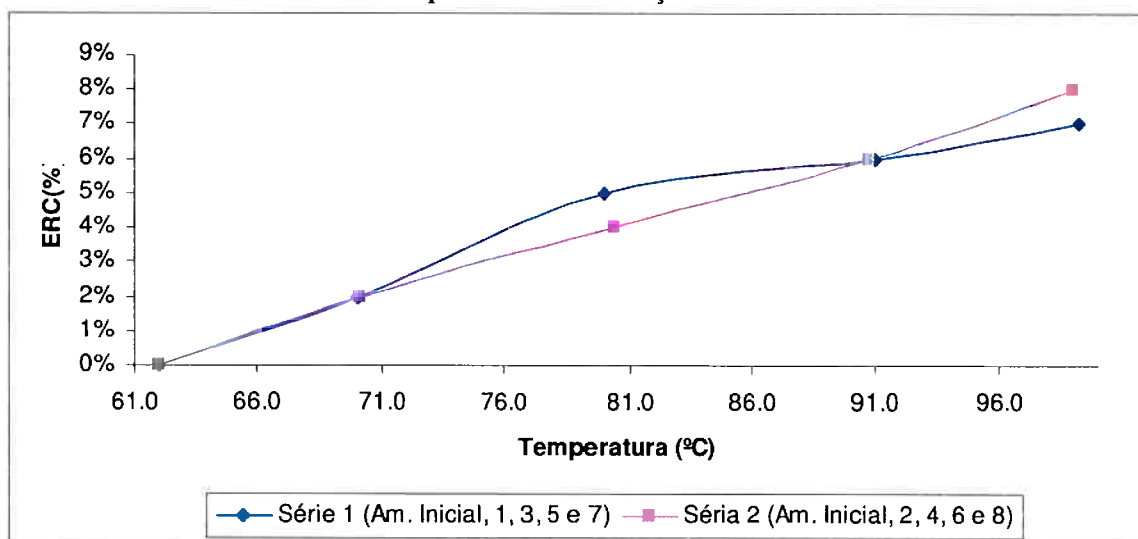
Tabela 25 – Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067.

| Amostra | ERC(%) | Temperatura (°C) |
|-------------|--------|------------------|
| Am. Inicial | - | 62,0 |
| Am. 1 | 2 | 70,0 |
| Am. 2 | 2 | 70,1 |
| Am. 3 | 5 | 80,0 |
| Am. 4 | 4 | 80,4 |
| Am. 5 | 6 | 91,0 |
| Am. 6 | 6 | 90,7 |
| Am. 7 | 7 | 99,3 |
| Am. 8 | 8 | 99,0 |

Pela *Tabela 24* e *25* pode-se concluir que para as amostras *Am. 7* e *8* (com maior *Temperatura*) apresentaram os maiores valores para a **ERC**, respectivamente, 7% e 8%, e para a massa de resíduos, respectivamente 0,0399g e 0,0444g, e com isso comprovou-se empiricamente a veracidade da teoria apresentada. E, a partir da *Tabela 25* obteve-se o *Gráfico 15* mostrado a seguir.

Pelos *Gráficos 14* e *15* pode-se afirmar que as duas séries de amostras (Série 1: Am. Inicial, 1, 3, 5 e 7; Série 2: Am. Inicial, 2, 4, 6 e 8) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com a **Solução T1067** pode ser reproduzido em laboratório com alta confiabilidade.

Gráfico 15 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura (°C) para o Teste do Efeito da Temperatura com a Solução T1067.



5.2.2 Catolito de Níquel

Os resultados encontrados para o **Catolito de Níquel** referentes ao teste do *Efeito da Temperatura* foram inseridos na *Tabela 26*.

A *Tabela 26* revela que os parâmetros $[Ni]$ e $[Co]$ praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro *Temperatura da Solução* (dado por *Temp. °C*) atingiu os valores esperados de 70°C para *Am. 1* e *2*, 80°C para *Am. 3* e *4*, 90°C para *Am. 5* e *6*, 100°C para *Am. 7* e *8*.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Tabela 26 - Resultados para o Teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel.

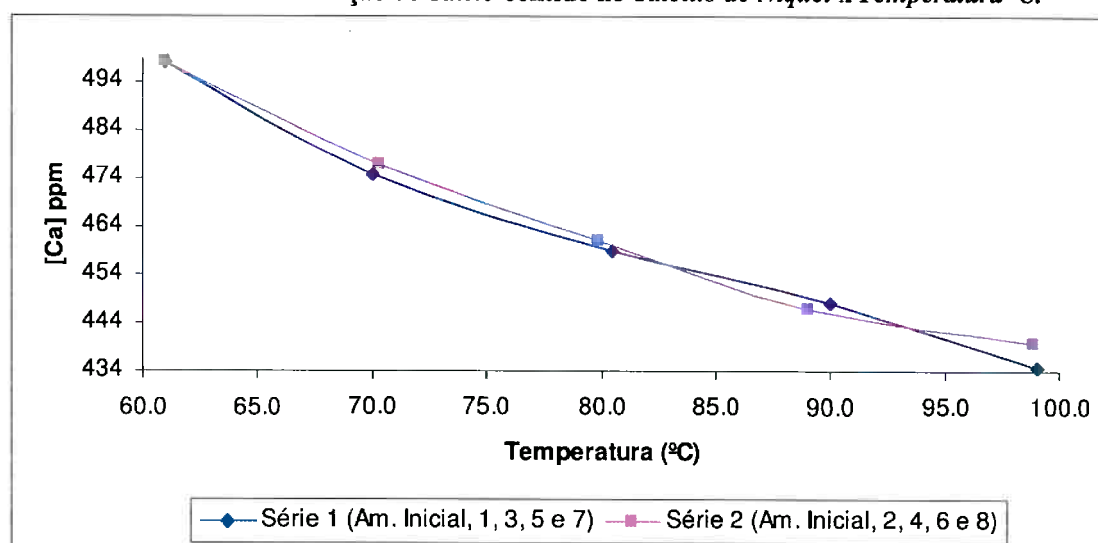
| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm | [Co] ppm | Temp. °C | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| Am. Inicial | 91,2 | 498 | 11 | 61,0 | - |
| Am. 1 | 91,4 | 475 | 12 | 70,0 | 0,0201 |
| Am. 2 | 91,0 | 477 | 11 | 70,3 | 0,0199 |
| Am. 3 | 91,0 | 459 | 12 | 80,4 | 0,0388 |
| Am. 4 | 91,2 | 461 | 12 | 79,8 | 0,0366 |
| Am. 5 | 91,2 | 448 | 11 | 90,0 | 0,0487 |
| Am. 6 | 91,3 | 447 | 11 | 89,0 | 0,0498 |
| Am. 7 | 91,2 | 435 | 11 | 99,0 | 0,0630 |
| Am. 8 | 91,1 | 440 | 11 | 98,9 | 0,0573 |

Com os valores contidos na Tabela 26 construiu-se o gráfico da **Concentração de Cálcio contido no Catolito de Níquel x Temperatura °C (Gráfico 16)**.

Tabela 27 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel.

| Amostra | ERC | Temperatura (°C) |
|-------------|-----|------------------|
| Am. Inicial | - | 61,0 |
| Am. 1 | 4% | 70,0 |
| Am. 2 | 4% | 70,3 |
| Am. 3 | 8% | 80,4 |
| Am. 4 | 7% | 79,8 |
| Am. 5 | 10% | 90,0 |
| Am. 6 | 10% | 89,0 |
| Am. 7 | 13% | 99,0 |
| Am. 8 | 12% | 98,9 |

Gráfico 16 - Concentração de Cálcio contido no Catolito de Níquel x Temperatura °C.

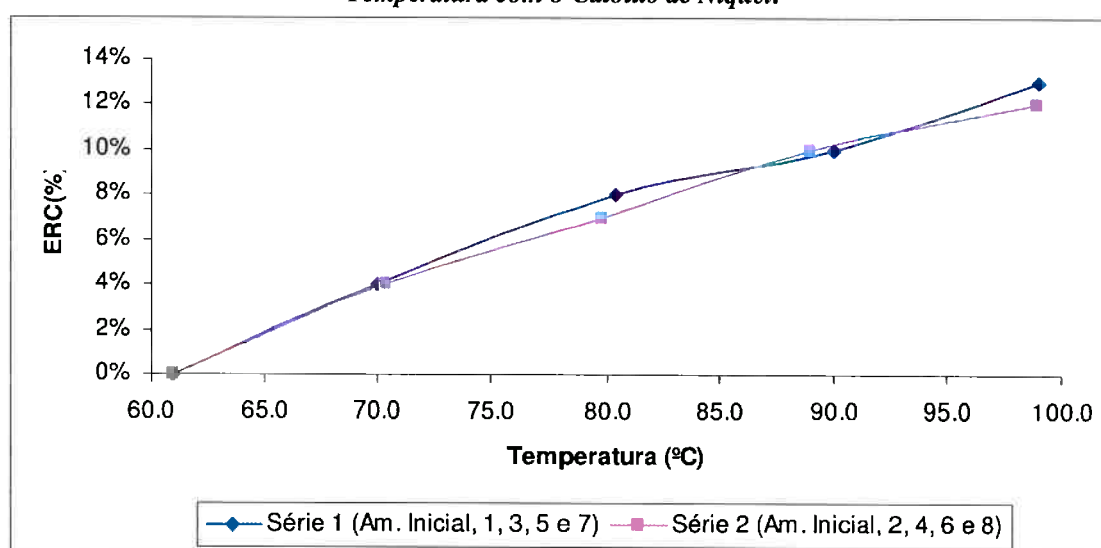


Pela Tabela 26 e 27 pode-se concluir que para as amostras Am. 7 e 8 (com maior Temperatura) apresentaram os maiores valores para a **ERC**, respectivamente, 13%

e 12%, e para a *massa de resíduos*, respectivamente 0.0630g e 0.0573g, e com isso comprovou-se empiricamente a veracidade da teoria apresentada. Agora, a partir da *Tabela 27* obteve-se o *Gráfico 17* mostrado a seguir.

Pelos *Gráficos 16 e 17* que as duas séries de amostras (Série 1: Am. Inicial, 1, 3, 5 e 7; Série 2: Am. Inicial, 2, 4, 6 e 8) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com o **Catolito de Níquel** é reproduzível.

Gráfico 17 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura (°C) para o Teste do Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel.



5.2.3 Anólito de Níquel

Os resultados encontrados para o **Anólito de Níquel** referentes ao teste do *Efeito da Temperatura* foram inseridos na *Tabela 28*.

A *Tabela 28* revela que os parâmetros *[Ni]* e *[Co]* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que o parâmetro *Temperatura da Solução* (dado por *Temp. °C*) atingiu os valores esperados de 70°C para Am. 1 e 2, 80°C para Am. 3 e 4, 90°C para Am. 5 e 6, 100°C para Am. 7 e 8.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente a cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Tabela 28 - Resultados para o Teste do Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel.

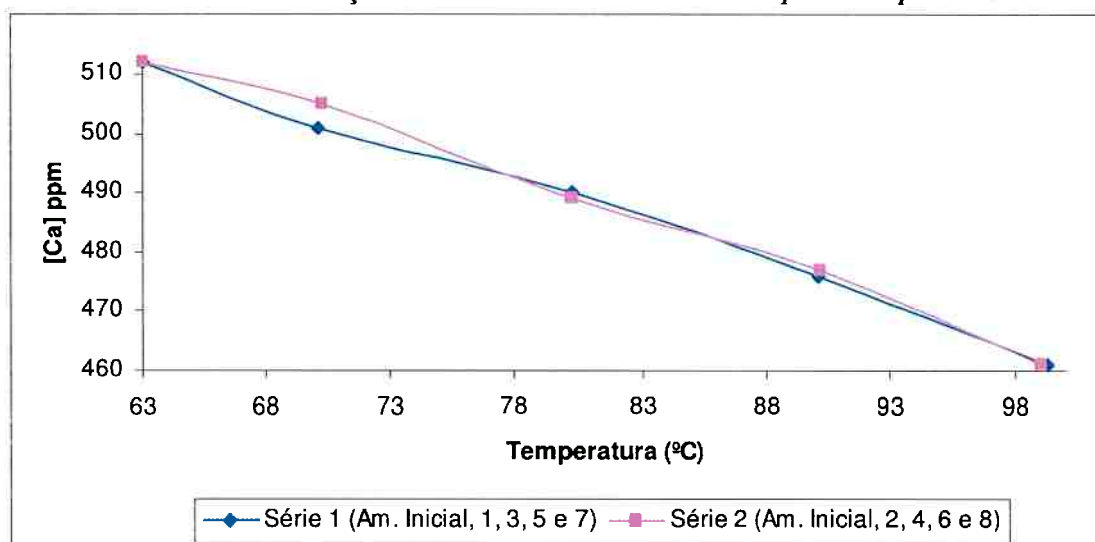
| Amostra | [Ni] g/L | [Ca] ppm | [Co] ppm | Temp. °C | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| Am. Inicial | 63,5 | 512 | 12 | 63 | - |
| Am. 1 | 63,6 | 501 | 13 | 70,1 | 0,0100 |
| Am. 2 | 63,5 | 505 | 11 | 70,2 | 0,0065 |
| Am. 3 | 63,2 | 490 | 13 | 80,2 | 0,0220 |
| Am. 4 | 63,6 | 489 | 12 | 80,2 | 0,0211 |
| Am. 5 | 63,6 | 476 | 12 | 90,1 | 0,0355 |
| Am. 6 | 63,6 | 477 | 11 | 90,2 | 0,0333 |
| Am. 7 | 63,2 | 461 | 11 | 99,3 | 0,0505 |
| Am. 8 | 63,1 | 461 | 12 | 99,0 | 0,0499 |

Com os valores contidos na *Tabela 28* construiu-se o gráfico da **Concentração de Cálcio contido no Anólito de Níquel x Temperatura °C (Gráfico 18)**.

Tabela 29 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) para o teste do Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel.

| Amostra | ERC(%) | Temperatura (°C) |
|-------------|--------|------------------|
| Am. Inicial | - | 63,0 |
| Am. 1 | 2 | 70,1 |
| Am. 2 | 1 | 70,2 |
| Am. 3 | 4 | 80,2 |
| Am. 4 | 4 | 80,2 |
| Am. 5 | 7 | 90,1 |
| Am. 6 | 7 | 90,2 |
| Am. 7 | 10 | 99,3 |
| Am. 8 | 10 | 99,0 |

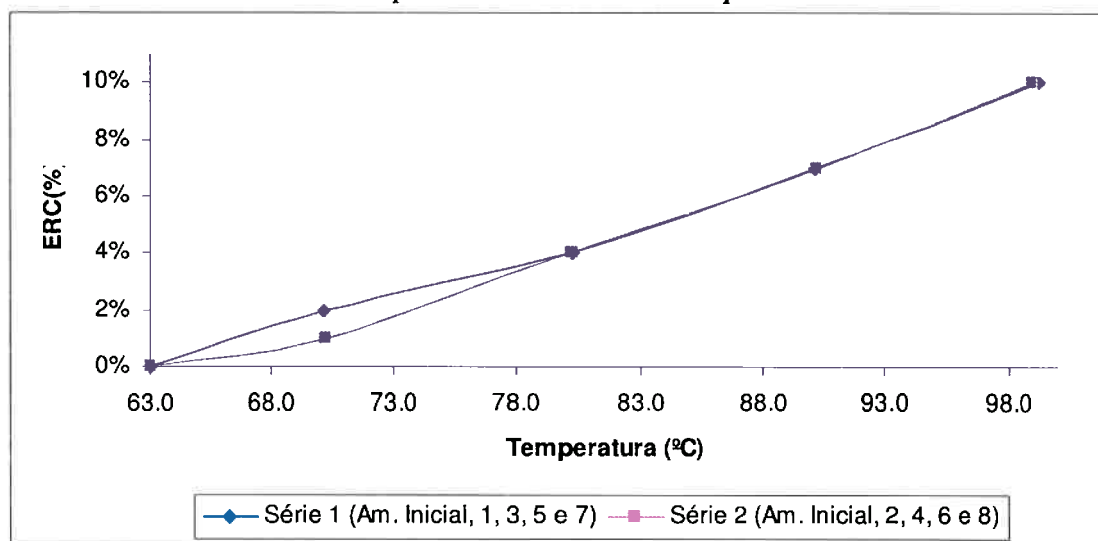
Gráfico 18 - Concentração de Cálcio contido no Anólito de Níquel x Temperatura °C.



Pela *Tabela 20* e *21* pode-se concluir que para as amostras *Am. 7* e *8* (com maior *Temperatura*) apresentaram os maiores valores para a **ERC(%)**, respectivamente 10% e 10%, e para a *massa de resíduos*, respectivamente 0.0505g e 0.0499g, e com isso comprovou-se empiricamente a veracidade da teoria apresentada. Agora, a partir da *Tabela 21* obteve-se o *Gráfico 19* mostrado a seguir.

Fica claro pelos *Gráficos 18* e *19* que as duas séries de amostras (Série 1: *Am. Inicial, 1, 3, 5 e 7*; Série 2: *Am. Inicial, 2, 4, 6 e 8*) comportaram-se de maneira bastante semelhante, o que implica dizer que o experimento com o **Anólito de Níquel** é reprodutível.

Gráfico 19 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) x Temperatura (°C) para o Teste do Efeito da Temperatura com o Anolito de Níquel.



5.2.4 Comparação dos Resultados

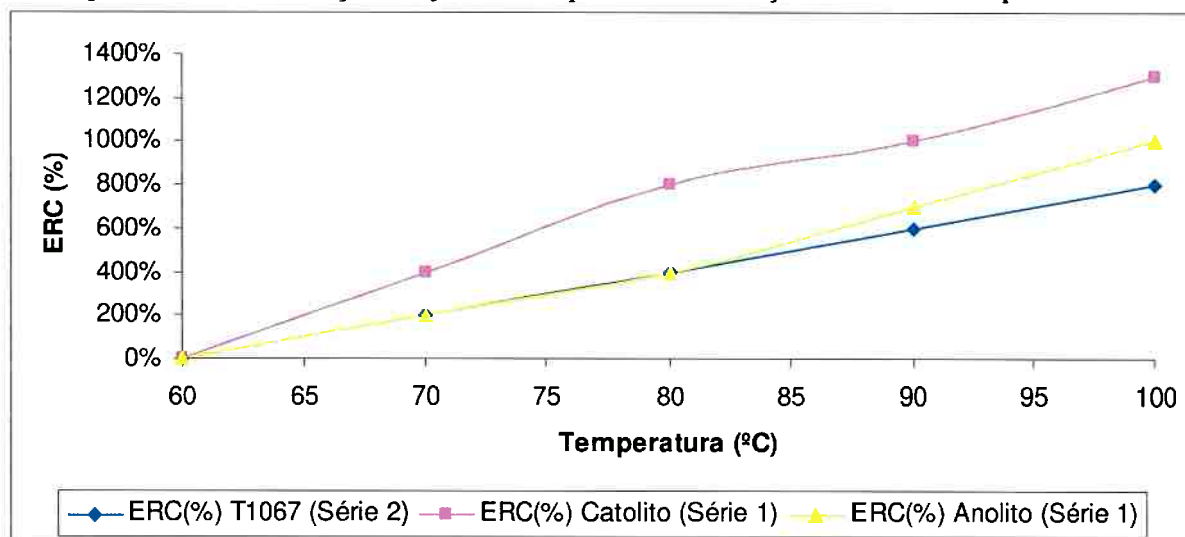
De acordo com os resultados do experimento que verificou o *Efeito da Temperatura* na remoção de íons de cálcio na forma de *sulfato de cálcio diidratado* das *soluções de sulfato de níquel*, gerou-se a tabela a seguir, em que os dados estão dispostos em ordem crescente de temperatura.

Tabela 30 - Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Verificou o Efeito da Temperatura nas Soluções de Sulfato de Níquel.

| ERC(%) | | |
|-----------------|--------------------|-------------------|
| T1067 (Série 2) | Catolito (Série 1) | Anolito (Série 1) |
| - | - | - |
| 2 | 4 | 2 |
| 4 | 8 | 4 |
| 6 | 10 | 7 |
| 8 | 13 | 10 |

Como pode se observar nessa tabela apenas levou-se em consideração a série que apresentou melhor **ERC(%)** para cada uma das soluções testadas: **T1067 – Série 2; Catolito de Níquel – Série 1; Anolito de Níquel – Série 1**. Posto isso, chegou-se ao **Gráfico 20**.

Gráfico 20 - Melhores resultados para a Eficiência de Remoção de Cálcio – ERC (%)x Temperatura (°C) no experimento de Verificação do Efeito da Temperatura nas soluções de sulfato de níquel testadas.



Sendo assim, claramente conclui-se que o experimento apresentou melhores resultados quando aplicado ao **Catolito de Níquel**, em que atingiu uma **ERC** de 13%. Ao passo que o **Anolito de Níquel** e a **T1067** apresentaram desempenho semelhante e atingiram um resultado final inferior a 13%.

5.3 Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura

Motivado pelos resultados positivos obtidos nos itens **V.1 Efeito de Íon Comum** e **V.2 Efeito de Temperatura**, o item **V.3** buscou verificar a *Eficiência de Remoção de Cálcio* nas soluções **T1067**, **Catolito** e **Anolito de Níquel** diante da associação desses dois *efeitos*.

Nessa etapa variou-se os parâmetros **Temperatura** e **Concentração de Ácido Sulfúrico Livre** entre os dois extremos possíveis de serem aplicados em âmbito industrial (70°C a 100°C; 50 gramas/L a 150 gramas/L) ocasionado por limitações no próprio processo/operação (temperaturas mínima e máxima da solução) e/ou limitações nos equipamentos/materiais/utilidades (temperaturas mínima e máxima; **Concentração de Ácido Sulfúrico Livre**).

5.3.1 Solução T1067

Os resultados encontrados para a **Solução T1067** referentes ao teste da *Combinação do Efeito de Íon Comum e Efeito da Temperatura* foram inseridos na *Tabela 31*.

A *Tabela 31* revela que os parâmetros *[Ni]* e *[Co]* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que os parâmetros *Temperatura da Solução* (dado por *Temp. °C*) e **CASL** (dado por *H₂SO₄ livre*) atingiram os valores esperados, conforme determinado em *Materiais e Métodos*.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente em cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Ratificando os testes que levaram à realização desse teste, nota-se que entre as amostras em que se variou apenas a temperatura (*Am. 1 e 3 e, Am. 5 e 7*) obteve-se massas de resíduo maiores para as amostras com maior temperatura, respectivamente *0,0857 e 0,0837 gramas e, 0,1027 e 0,1053 gramas*.

Tabela 31 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com a Solução T1067.

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | [Co] ppm | Temp. °C | H ₂ SO ₄ livre g/L | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|--|-------------------|
| Am. Inicial | 575 | 95,9 | 1872 | 64 | - | - |
| Am. 1 | 489 | 95,4 | 1870 | 72 | 51 | 0,0857 |
| Am. 2 | 328 | 95,8 | 1872 | 71 | 150 | 0,2472 |
| Am. 3 | 491 | 95,8 | 1872 | 70 | 52 | 0,0837 |
| Am. 4 | 328 | 95,9 | 1871 | 69 | 148 | 0,2465 |
| Am. 5 | 472 | 95,9 | 1872 | 101 | 53 | 0,1027 |
| Am. 6 | 284 | 95,7 | 1872 | 99 | 151 | 0,2912 |
| Am. 7 | 470 | 95,8 | 1871 | 98 | 49 | 0,1053 |
| Am. 8 | 280 | 95,9 | 1868 | 99 | 155 | 0,2954 |

E, levando-se em consideração as amostras em que se variou apenas a **CASL** (Am. 2 e 4 e, Am. 6 e 8) também obteve-se maiores massas de resíduos, respectivamente 0,2472 e 0,2465 gramas e, 0,2912 e 0,2954 gramas.

A Tabela 32 apresentada a seguir contém os valores da **Eficiência de Remoção de Cálcio** com a **Solução T1067**. A partir dela, fica evidente que a combinação dos **Efeitos de Íon Comum e Temperatura** culminou em **ERC** satisfatórias, à medida que as amostras Am. 1 e 3 (menores valores para os parâmetros *Temp. °C* e *H₂SO₄ livre*) atingiu valores respectivamente de 20% e 19%, e as amostras Am. 6 e 8 (maiores valores para os parâmetros *Temp. °C* e *H₂SO₄ livre*) de 67% e 68%, respectivamente.

Tabela 32 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com a Solução T1067.

| Amostra | [Ca] ppm | ERC(%) | Temp. °C | H ₂ SO ₄ livre g/L |
|-------------|----------|--------|----------|--|
| Am. Inicial | 575 | - | 64 | - |
| Am. 1 | 489 | 20 | 72 | 51 |
| Am. 2 | 328 | 57 | 71 | 150 |
| Am. 3 | 491 | 19 | 70 | 52 |
| Am. 4 | 328 | 56 | 69 | 148 |
| Am. 5 | 472 | 24 | 101 | 53 |
| Am. 6 | 284 | 67 | 99 | 151 |
| Am. 7 | 470 | 24 | 98 | 49 |
| Am. 8 | 280 | 68 | 99 | 155 |

5.3.2 Catolito de Níquel

Os resultados encontrados para o **Catolito de Níquel** referentes ao teste da **Combinação do Efeito de Íon Comum e Efeito da Temperatura** foram inseridos na Tabela 33.

A Tabela 25 revela que os parâmetros *[Ni]* e *[Co]* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que os parâmetros **Temperatura da Solução** (dado por *Temp. °C*) e **CASL** (dado por *H₂SO₄ livre*) atingiram os valores esperados, conforme determinado em *Materiais e Métodos*.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente em cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Ratificando os testes que levaram à realização desse teste, nota-se que entre as amostras em que se variou apenas a temperatura (*Am. 1 e 3 e, Am. 5 e 7*) obteve-se massas de resíduo maiores para as amostras com maior temperatura, respectivamente *0,0875 e 0,0799 gramas e, 0,0931 e 0,0918 gramas*.

Tabela 33 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel.

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | [Co] ppm | Temp. °C | [H ₂ SO ₄ livre] g/L | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|--|-------------------|
| Am. Inicial | 589 | 88,9 | 18 | 64 | - | - |
| Am. 1 | 501 | 88,9 | 17 | 69 | 51 | 0,0875 |
| Am. 2 | 335 | 88,7 | 18 | 68 | 149 | 0,2539 |
| Am. 3 | 509 | 88,8 | 17 | 68 | 50 | 0,0799 |
| Am. 4 | 346 | 88,9 | 17 | 67 | 148 | 0,2419 |
| Am. 5 | 495 | 88,8 | 17 | 101 | 49 | 0,0931 |
| Am. 6 | 297 | 88,8 | 17 | 99 | 155 | 0,2912 |
| Am. 7 | 497 | 88,6 | 18 | 98 | 48 | 0,0918 |
| Am. 8 | 297 | 88,9 | 17 | 99 | 154 | 0,2917 |

E, levando-se em consideração as amostras em que se variou apenas a **CASL** (*Am. 2 e 4 e, Am.6 e 8*) também obteve-se maiores massas de resíduos, respectivamente *0,2539 e 0,2419 gramas e, 0,2912 e 0,2917 gramas*.

A Tabela 34 apresentada a seguir contém os valores da **ERC** para a **Catolito de Níquel**. A partir dela, fica evidente que a combinação dos efeitos de *Íon Comum e Temperatura* culminou em **ERC** satisfatórias, à medida que as amostras *Am. 1 e 3* (menores valores para os parâmetros *Temp. °C* e *H₂SO₄ livre*) atingiu valores respectivamente de *20% e 18%*, e as amostras *Am. 6 e 8* (maiores valores para os parâmetros *Temp. °C* e *H₂SO₄ livre*) de *67% e 67%*, respectivamente.

Tabela 34 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Catolito de Níquel.

| Amostra | [Ca] ppm | ERC(%) | Temp. °C | H ₂ SO ₄ livre g/L |
|-------------|----------|--------|----------|--|
| Am. Inicial | 589 | - | 64 | - |
| Am. 1 | 501 | 20 | 69 | 51 |
| Am. 2 | 335 | 58 | 68 | 149 |
| Am. 3 | 509 | 18 | 68 | 50 |
| Am. 4 | 346 | 55 | 67 | 148 |
| Am. 5 | 495 | 21 | 101 | 49 |
| Am. 6 | 297 | 67 | 99 | 155 |
| Am. 7 | 497 | 21 | 98 | 48 |
| Am. 8 | 297 | 67 | 99 | 154 |

5.3.3 Anólito de Níquel

Os resultados encontrados para o **Anólito de Níquel** referentes ao teste da **Combinação do Efeito de Íon Comum e Efeito da Temperatura** foram inseridos na *Tabela 35*.

A *Tabela 35* revela que os parâmetros *[Ni]* e *[Co]* praticamente mantiveram-se constantes respeitando, com isso, um dos objetivos propostos nesse trabalho. Ainda por essa tabela pode-se afirmar que os parâmetros **Temperatura da Solução** (dado por *Temp. °C*) e **CASL** (dado por *H₂SO₄ livre*) atingiram os valores esperados, conforme determinado em *Materiais e Métodos*.

Pode-se notar que a massa do resíduo retido nos filtros foi crescente em cada par de amostras, indicando maior quantidade de *sulfato de cálcio diidratado* precipitado. Além disso, os valores das massas de resíduos obtidos são próximos aos valores teóricos.

Ratificando os testes que levaram à realização desse teste, nota-se que entre as amostras em que se variou apenas a temperatura (*Am. 1 e 3 e, Am. 5 e 7*) obteve-se massas de resíduo maiores para as amostras com maior temperatura, respectivamente *0,0490 e 0,0465 gramas e, 0,0745 e 0,0790 gramas*.

Tabela 35 - Resultados para o Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel.

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | [Co] ppm | Temp. °C | H ₂ SO ₄ livre g/L | Massa Resíduo (g) |
|-------------|----------|----------|----------|----------|--|-------------------|
| Am. Inicial | 649 | 62,8 | 12 | 65 | 52 | - |
| Am. 1 | 598 | 62,9 | 12 | 70 | 75 | 0,0490 |
| Am. 2 | 425 | 62,9 | 12 | 69 | 151 | 0,2235 |
| Am. 3 | 602 | 62,9 | 13 | 69 | 76 | 0,0465 |
| Am. 4 | 420 | 62,8 | 12 | 68 | 149 | 0,2281 |
| Am. 5 | 574 | 62,7 | 12 | 100 | 76 | 0,0745 |
| Am. 6 | 380 | 62,8 | 13 | 98 | 151 | 0,2688 |
| Am. 7 | 570 | 62,8 | 13 | 98 | 77 | 0,0790 |
| Am. 8 | 371 | 62,8 | 13 | 98 | 152 | 0,2775 |

E, levando-se em consideração as amostras em que se variou apenas a **CASL** (Am. 2 e 4 e, Am.6 e 8) também obteve-se maiores massas de resíduos, respectivamente 0,2235 e 0,2281 gramas e, 0,2688 e 0,2775 gramas.

A Tabela 36 apresentada a seguir contém os valores da **ERC** para a **Anólito de Níquel**. A partir dela, fica evidente que a combinação dos efeitos de **Íon Comum** e **Temperatura** culminou em **ERC** satisfatórias, à medida que as amostras Am. 1 e 3 (menores valores para os parâmetros Temp. °C e H₂SO₄ livre) atingiu valores respectivamente de 11% e 11%, e as amostras Am. 6 e 8 (maiores valores para os parâmetros Temp. °C e H₂SO₄ livre) de 62% e 64%, respectivamente.

Tabela 36 - Eficiência da Remoção de Cálcio – ERC(%) do Teste de Combinação entre o Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura com o Anólito de Níquel.

| Amostra | [Ca] ppm | ERC(%) | Temp. °C | H ₂ SO ₄ livre g/L |
|-------------|----------|--------|----------|--|
| Am. Inicial | 649 | - | 65 | 52 |
| Am. 1 | 598 | 11 | 70 | 75 |
| Am. 2 | 425 | 51 | 69 | 151 |
| Am. 3 | 602 | 11 | 69 | 76 |
| Am. 4 | 420 | 52 | 68 | 149 |
| Am. 5 | 574 | 17 | 100 | 76 |
| Am. 6 | 380 | 62 | 98 | 151 |
| Am. 7 | 570 | 18 | 98 | 77 |
| Am. 8 | 371 | 64 | 98 | 152 |

5.3.4 Comparação dos Resultados

De acordo com os dados coletados nesse experimento, que verificou a **Combinação do Efeito do Íon Comum e o Efeito da Temperatura** na remoção de íons de cálcio na forma de *sulfato de cálcio diidratado sólido* das *soluções de sulfato de níquel*, pode-se dizer que as soluções apresentaram comportamento semelhante sendo que o melhor **ERC** deu-se para a **Solução T1067** (68%), seguido pelo **Catolito de Níquel** (67%) e **Anolito de Níquel** (64%).

Tabela 37 - Comparação dos Melhores Resultados Obtidos no Experimento que Testou a Combinação entre o *Efeito de Íon Comum e o Efeito da Temperatura* nas Soluções de Sulfato de Níquel.

| ERC(%) | | |
|--------|----------|---------|
| T1067 | Catolito | Anolito |
| 68 | 67 | 64 |

5.4 Resina de Troca Iônica

5.4.1 Solução T1067

Os resultados encontrados para a **Solução T1067** referentes ao teste de **Resina de Troca Iônica** foram inseridos nas *Tabela 38 e 39*.

De acordo com a *Tabela 38 e 39* nota-se que a **Resina de Troca Iônica** removeu cálcio (**ERC** máxima de 45% nas amostras 2 e 4), como também outros elementos contaminantes, tais como *cobre, zinco, manganês, magnésio, chumbo e ferro*. Não se registrou alteração significativa na concentração dos íons de sódio.

Tabela 38 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a *Solução T1067* (cálcio, níquel, pH e ERC).

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | pH | ERC(%) |
|-------------|----------|----------|------|--------|
| Am. Inicial | 570 | 98,4 | 4,65 | |
| Am. 1 | 325 | 96,3 | - | 43 |
| Am. 2 | 315 | 96,9 | - | 45 |
| Am. 3 | 320 | 96,0 | - | 44 |
| Am. 4 | 316 | 95,8 | - | 45 |

Porém, a *resina* também removeu quantidades significativas de *níquel* e *cobalto*, conforme observado na *Tabela 38* (aproximadamente 2 gramas/L) o que inviabiliza a aplicação da **Resina de Troca Iônica** para a **Solução T1067**. A remoção de *cobalto* também é indesejada, pois os íons desse metal serão removidos, retornados e subsequentemente utilizados como subproduto em etapas posteriores, conforme descrito anteriormente.

Tabela 39 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a *Solução T1067* (demais elementos).

| Amostra | [Cu] ppm | [Co] ppm | [Zn] ppm | [Mn] ppm | [Mg] ppm | [Na] g/L | [Fe] ppm | [Pb] ppm |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Am. Inicial | 53 | 2011 | 44 | 335 | 1764 | 38,4 | 0,9 | 3,2 |
| Am. 1 | 33 | 1984 | 3 | 196 | 1587 | 39,5 | 0,4 | 1,2 |
| Am. 2 | 31 | 1987 | 5 | 199 | 1542 | 38,5 | 0,5 | 1,5 |
| Am. 3 | 32 | 1988 | 6 | 187 | 1556 | 38,0 | 0,6 | 1,0 |
| Am. 4 | 33 | 1980 | 6 | 190 | 1569 | 38,3 | 0,6 | 1,1 |

A remoção dos íons metálicos ocorrida nesse experimento era esperada segundo a *Tabela 40* dada por [45]. Essa tabela trás a ordem preferencial em que os íons dos metais dados são removidos pela *Resina Lewatit VP OC 1026* de acordo com o pH da solução.

Tabela 40 - Valores de pH's para diferentes cátions para a *Resina Lewatit VP OC 1026* [45].

| pH | Cations |
|-------|--|
| < 1 | Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺ , Sn ^{2+/4+} , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , VO ²⁺ , Be ²⁺ |
| 1 - 2 | Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Co ²⁺ |
| 2 - 3 | Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ |
| 3 - 4 | Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ |
| > 4 | Li ⁺ , NH ₄ ⁺ |

Por exemplo, para uma solução com *pH* 3 os primeiros íons a serem extraídos são os pertencentes a faixa de *pH* < 1 da tabela. Em seguida os íons na faixa de 1 – 2 e, por último, os íons da faixa de 2 – 3. O *pH* da **Solução T1067** foi 4,65.

Esperava-se que os íons de *cálcio*, *magnésio* e *manganês*, por serem extraídos pela *resina* e apresentarem-se em concentrações relativamente elevadas, fossem saturar a *resina* antes de se iniciar a extração de *cobalto* e *níquel*. Porém, *cobalto* e *níquel* foram extraídos.

5.4.2 Solução SES modificada pelo tratamento “a” (SESa)

Os resultados encontrados para a *Solução SESa* referentes ao teste de *Resina de Troca Iônica* foram inseridos nas *Tabela 41* e *42*.

Tabela 41 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESa (*cálcio*, *níquel*, *pH* e *ERC*).

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | pH | ERC(%) |
|-------------|----------|----------|------|--------|
| Am. Inicial | 561 | 92,5 | 5,33 | - |
| Am. 1 | 560 | 92,0 | - | - |
| Am. 2 | 560 | 92,1 | - | - |
| Am. 3 | 560 | 91,9 | - | - |
| Am. 4 | 563 | 92,0 | - | - |

Tabela 42 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESa (*demais elementos*).

| Amostra | [Cu] ppm | [Co] ppm | [Zn] ppm | [Mn] ppm | [Mg] ppm | [Na] g/L | [Fe] ppm | [Pb] ppm |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Am. Inicial | 0,5 | 5,0 | 0,6 | 0,8 | 1556 | 38 | 0,9 | 2,8 |
| Am. 1 | 0,4 | 4,0 | 0,4 | 0,8 | 1557 | 37 | 0,8 | 2,8 |
| Am. 2 | 0,4 | 5,0 | 0,8 | 0,7 | 1555 | 38 | 0,7 | 2,6 |
| Am. 3 | 0,4 | 5,0 | 0,6 | 0,7 | 1558 | 36 | 0,9 | 2,5 |
| Am. 4 | 0,4 | 4,0 | 0,6 | 0,8 | 1549 | 37 | 0,9 | 2,7 |

Verifica-se que a **Resina de Troca Iônica** não extraiu nenhum metal da solução testada, resultado atribuído a resquícios de material orgânico provenientes da **Extração por Solvente**, uma vez que esse tipo de material danifica essa *resina* [46].

Dessa maneira, propôs-se realizar novamente esse experimento com a *SES*, porém tratando-a com *carvão ativo* duas vezes e filtrando-se entre ao final de cada tratamento. A essa solução deu-se o nome de *SES modificada pelo tratamento “b” (SESb)*.

5.4.3 Solução SES modificada pelo tratamento “b” (SESb)

Os resultados encontrados para a *Solução SESb* referentes ao teste de *Resina de Troca Iônica* foram inseridos nas *Tabela 43 e 44*. Vale ressaltar que se extraiu metais nessa etapa, indicativo que o *tratamento b* eliminou os traços de material orgânico.

De acordo com a *Tabela 43 e 44* nota-se que a ***Resina de Troca Iônica*** removeu cálcio (**ERC** máxima de 61% nas amostras 1 e 4), como também outros elementos contaminantes, tais como *magnésio* e *chumbo*. Não se registrou alteração significativa na concentração dos outros íons contaminantes.

Porém, a *resina* também removeu quantidades significativas de *níquel*, conforme observado na *Tabela 43* (máximo de 13,6 gramas/L) o que inviabiliza a aplicação da ***Resina de Troca Iônica*** para a *Solução SESb*.

Tabela 43 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESb (cálcio, níquel, pH e ERC).

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | pH | ERC(%) |
|-------------|----------|----------|------|--------|
| Am. Inicial | 658 | 98,6 | 5,55 | - |
| Am. 1 | 258 | 87,0 | - | 61 |
| Am. 2 | 268 | 87,5 | - | 59 |
| Am. 3 | 260 | 86,6 | - | 60 |
| Am. 4 | 255 | 85,0 | - | 61 |

Tabela 44 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com a Solução SESb (demais elementos).

| Amostra | [Cu] ppm | [Co] ppm | [Zn] ppm | [Mn] ppm | [Mg] ppm | [Na] g/L | [Fe] ppm | [Pb] ppm |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Am. Inicial | 0,8 | 9 | 0,4 | 0,8 | 1654 | 42 | 0,7 | 3,1 |
| Am. 1 | 0,7 | 8 | 0,4 | 0,8 | 1258 | 41 | 0,5 | 2,8 |
| Am. 2 | 0,7 | 8 | 0,5 | 0,7 | 1287 | 42 | 0,6 | 2,9 |
| Am. 3 | 0,8 | 7 | 0,3 | 0,6 | 1221 | 41 | 0,7 | 2,6 |
| Am. 4 | 0,9 | 7 | 0,4 | 0,7 | 1263 | 42 | 0,8 | 2,8 |

5.4.4 Catolito de Níquel

Os resultados encontrados para o **Catolito de Níquel** referentes ao teste de **Resina de Troca Iônica** foram inseridos nas Tabelas 39 e 40.

Nota-se que a **Resina de Troca Iônica** extraiu cálcio (**ERC** máxima de 13% nas amostras 1 e 3), como também *magnésio*. Não se registrou alteração significativa na concentração dos outros íons contaminantes.

Confirmando a Tabela 40, a extração de *níquel* nessa solução não foi observada, pois o *pH* da solução (2,21) foi inferior à faixa de *pH*'s (3-4) em que os íons desse metal começam a ser removidos de uma solução.

Tabela 45 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com o Catolito de Níquel (cálcio, níquel, pH e ERC).

| Amostra | [Ca] ppm | [Ni] g/L | pH | ERC(%) |
|-------------|----------|----------|------|--------|
| Am. Inicial | 586 | 94,2 | 2,21 | - |
| Am. 1 | 512 | 94,0 | - | 13 |
| Am. 2 | 518 | 94,3 | - | 12 |
| Am. 3 | 507 | 93,9 | - | 13 |
| Am. 4 | 525 | 94,1 | - | 10 |

Tabela 46 - Resultados para o Teste com Resina de Troca Iônica com o Catolito de Níquel (demais elementos).

| Amostra | [Cu] ppm | [Co] ppm | [Zn] ppm | [Mn] ppm | [Mg] ppm | [Na] g/L | [Fe] ppm | [Pb] ppm |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Am. Inicial | 1,1 | 5 | 0,5 | 0,9 | 1476 | 40 | 0,9 | 2,1 |
| Am. 1 | 1,0 | 4 | 0,4 | 0,9 | 1147 | 42 | 0,8 | 2,2 |
| Am. 2 | 0,9 | 5 | 0,6 | 0,8 | 1203 | 41 | 0,9 | 2,2 |
| Am. 3 | 0,8 | 6 | 0,4 | 0,7 | 1123 | 40 | 0,7 | 2,8 |
| Am. 4 | 0,9 | 7 | 0,5 | 0,9 | 1099 | 41 | 0,7 | 2,1 |

5.4.5 Comparação dos Resultados

De todas as soluções testadas no experimento com **Resina de Troca Iônica**, apenas uma apresentou resultados condizentes com o objetivo proposto por esse trabalho (**Catolito de Níquel**), em que atingiu-se um **Eficiência de Remoção de Cálcio** de **13%**.

5.5 Dissolução do Resíduo de Incrustação

Para esse experimento definiu-se a **Eficiência de Dissolução de Incrustação (EDR)** como sendo:

$$EDR = \frac{(massa\ inicial - massa\ final) * 100}{massa\ inicial} \quad (41)$$

5.5.1 Solução de Sulfato de Amônio e Sulfato de Sódio

Os resultados encontrados para a **solução de sulfato de amônio a 10%** e para a **solução de sulfato de sódio a 10%** referentes ao teste de **Dissolução do Resíduo de Incrustação não** ocorreram conforme indicado por [40], à medida que não se observou **nenhuma** dissolução dos resíduos de incrustação.

5.5.2 Solução de EDTA

Os resultados encontrados para a **solução de EDTA a 10%** referentes ao teste de **Dissolução do Resíduo de Incrustação** são demonstrados na tabela a seguir:

Tabela 47 - Resultados do Teste de Dissolução do Resíduo de Incrustação na solução de EDTA a 10%.

| Agitação (h) | massa inicial (g) | massa final (g) | EDR (%) | [Ca] ppm |
|--------------|-------------------|-----------------|---------|----------|
| 1 | 10,0973 | 2,7895 | 72 | 1024 |
| 2 | 10,0519 | 0,3677 | 96 | 2540 |
| 3 | 10,1428 | 0 | 100 | 2555 |

Por essa tabela observa-se que com duas horas de agitação, 96% do resíduo de incrustação foi dissolvido, ao passo que depois de 3 horas todo o material sólido havia entrado em solução.

Sendo assim, a **solução de EDTA a 10%** pode ser utilizada para dissolução da incrustação de *sulfato de cálcio diidratado* formada nos trocados de calor.

5.5.3 Ácido Sulfúrico Concentrado

Os resultados encontrados para o **ácido sulfúrico concentrado** referentes ao teste de **Dissolução do Resíduo de Incrustação** são demonstrados na tabela a seguir:

Tabela 48 - Resultados do Teste de Dissolução do Resíduo de Incrustação no ácido sulfúrico concentrado.

| Agitação (h) | massa inicial (g) | massa final (g) | EDR (%) |
|--------------|-------------------|-----------------|---------|
| 1 | 10,0353 | 1,4350 | 86 |
| 2 | 10,0432 | 0,0000 | 100 |
| 3 | 10,0619 | 0,0000 | 100 |

Pela *Tabela 48* nota-se que após uma hora de agitação 86% do resíduo havia sido dissolvido. E, após duas horas já não se observava nenhum resíduo na solução sob agitação. O **ácido sulfúrico concentrado** dissolveu a incrustação conforme indicado por [40].

Apesar de esse ácido ter dissolvido o resíduo de incrustação mais rapidamente que o **EDTA**, sua manipulação é muito perigosa e implica em grande risco operacional e ambiental devido à alta possibilidade de vazamentos apresentada pelos trocadores de calor tipo placa.

Sendo assim, o **EDTA** foi a solução que apresentou melhor desempenho quando leva-se em consideração sua aplicação em escala industrial.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se, portanto, que o presente trabalho atingiu o objetivo proposto e, removeu os íons de *cálcio* presentes nas soluções de sulfato de *níquel* destinadas à eletrólise de *níquel* na *Votorantim Metais – Unidade de São Miguel Paulista*.

Para tanto, 5 (cinco) testes foram realizados e verificaram o(a) (1) Efeito de Íon Comum, (2) Efeito da Temperatura, (3) Combinação entre os Efeitos de Íon Comum e Efeito da Temperatura, (4) Resina de Troca Iônica e, (5) Dissolução do Resíduo de Incrustação dos Trocadores de Calor, na remoção dos íons de *cálcio* presentes nas soluções de sulfato de *níquel*.

Desses, **quatro** testes (1, 2, 3 e 5) apresetaram resultados **positivos** e poderiam ser testado em planta piloto industrial, ao passo que o teste de número 4 **não** apresentou resultados que pudessem ser considerados para efeito industrial.

O **Teste 1** apresentou o melhor resultado para a remoção de íons de *cálcio* quando aplicou-se *ácido sulfúrico concentrado* à solução que antecede a *Etapa de Extração Por Solvente (T1067)*: 59%. O **Teste 2** apresentou o melhor resultado para a remoção de íons de *cálcio* quando aplicado à solução que antecede a *Etapa de Eletrólise (Catolito de Níquel)*: 13%.

O **Teste 3**, que combinou os efeitos verificados nos **Testes 1 e 2**, apresentou o melhor resultado para a remoção de íons de *cálcio* quando aplicado à solução *T1067*: 68%. O **Teste 5**, que “remove” íons de *cálcio* indiretamente por meio da dissolução do resíduo de incrustação gerados nos trocadores de calor, apresentou melhor resultado quando testou-se a solução *EDTA a 10%*.

E, por último, o **Teste 4** apesar de ter removido 13% dos íons de *cálcio* quando aplicado ao *Catolito de Níquel*, **não** se apresenta como opção para a finalidade em questão, pois apresenta custos de implantação elevados para uma baixa eficiência de remoção de *cálcio*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RITCEY, G.M. *Introduction to Solvent Extraction Processing*. In: **Solvent Extraction**. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.1, 563p., cap. 3, p. 1-32.
- [2] ESTEBAN, M. & DOMIC, M. *Contexto de Aplicación de la Hidrometalurgia*. In: **Hidrometalurgia**. 1 ed. Santiago: Andros Impresores Ltda., 2001. 947p., cap. 1, p. 3-10.
- [3] BENETT, C. R. et alli. *Diversos Processos de Separação*. In: **Manual da Engenharia Química**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986. xxxp., cap. 17, p. 17-3.
- [4] MILLER, S. A. et alli. *Sistemas Líquido-Sólidos*. In: **Manual da Engenharia Química**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986. xxxp., cap. 19, p. 19-39 – 19-41.
- [5] MILLER, S. A. et alli. *Sistemas Líquido-Sólidos*. In: **Manual da Engenharia Química**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986. xxxp., cap. 19, p. 19-43 – 19-48.
- [6] RITCEY, G.M. *Processes*. In: **Solvent Extraction**. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.2, 791p., cap. 3, p. 279-392.
- [7] RITCEY, G.M. *CommERCial Processes for Nickel and Cobalt*. In: **Handbook of Solvent Extraction**. Reprint ed. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. 980p., cap. 25.2, p. 673-676.
- [8] RITCEY, G.M. *Extractants*. In: **Solvent Extraction**. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.1, 563p., cap. 3, p. 90-98.
- [9] <http://vega.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=163&Itemid=320>, 05/06/2008, 19:45.
- [10] FOGLER, H. S. *Distribuição de s de Residência para Reatores Químicos*. In: **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 892p., cap. 13, p. 744-788.

- [11] CHAVES, A. P. *Filtragem*. In: **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 2 ed. São Paulo: Signus Editora, 2004. v.2, 199p., cap. 3, p. 135-140.
- [12] McCABE, W. L. et. alli. *Mechanical Separations*. In: **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6 ed. New York: McGraw-Hill, 2001, 1114p., cap. 29, p 993-996.
- [13] CHAVES, A. P. *Reagentes Auxiliares*. In: **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 2 ed. São Paulo: Signus Editora, 2004. v.2, 199p., cap. 4, p. 175-199.
- [14] RYDBERG, J. et alli. *Principles of Industrial Solvent Extraction*. In: **Principles and Practices of Solvent Extraction**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 584p., cap. 7, p. 256-263.
- [15] RITCEY, G.M. *Equipment in Solvent Extraction Processing*. In: **Solvent Extraction**. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.1, 563p., cap. 6, p. 281, Figure 22 e 23.
- [16] RYDBERG, J. et alli. *Principles of Industrial Solvent Extraction*. In: **Principles and Practices of Solvent Extraction**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 584p., cap. 7, p. 237-251.
- [17] RYDBERG, J. et alli. *Extraction of Organic Compounds*. In: **Principles and Practices of Solvent Extraction**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 584p., cap. 9, p. 363, Table 10.1 – Commercial Acidic Extraction Reagents.
- [18] RITCEY, G.M. *Processes*. In: **Solvent Extraction**. 2 ed. Ottawa: G.M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006. v.2, 791p., cap. 3, p. 315, Figure 20 (modificada para facilitar a visualização das curvas de extração).
- [19] FOUST, A. S. *Operações em Estágios*. In: **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670p., cap. 2, p. 13-14.
- [20] VOGEL, A. I. *Bases Teóricas da Análise Qualitativa (E – Reações de Precipitação)*. In: **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. Rev. São Paulo: LTC, 1981. Xxx p., cap. I, p. 81-103.
- [21] MAHAM, B. M., MYERS, R. J. *Equilíbrio Iônico em Solução Aquosa*. In: **Química, Um Curso Universitário**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2003. 582p., cap. 5, p. 106

[22] FELTRE, R. *Equilíbrios Iônicos em Soluções Aquosas*. In: **Química**. 6. ed. v.2, São Paulo: Moderna, 2004. 417p., cap. 6, p. 219-253.

[23] McCABE, W. L. et. alli. *Crystallization*. In: **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6 ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 1114p., cap. 27, p 902-942.

[24] GIULIETTI, M. et alli. *Nucleação*. In: **Cristalização (Curso de Cristalização – IPT)**. São Carlos: edUFSCAR. 160p., cap. 3, p. 47-94.

[25] VOGEL, A. eT. alli. *Princípios Teóricos Fundamentais*. In: **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1981. 690 p., cap. II, p. 10-44.

[26] MATHIAS, P. M. et. alli. *Modeling the Complex Chemical Reactions and Mass Transfer in a Phosphoric Acid Reactor*. In: **Third Joint China/USA Chemical Engineering Conference. Beijing, China, September 25-28, 2000**.

[27] POURBAIX, M. *Establishment and Interpretation of potential-pH equilibrium diagrams*. In: **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2 ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644p., cap. V, p. 545-553.

[28] RAMSDELL, L.S., PERTRIDGE, E.P. *The Crystal Forms of Calcium Sulphate*. In: **Journal Mineralogical Society of America**, 14, 1922. 499p., p. 59-74 .

[29] VOGEL, A. eT. alli. *Princípios Teóricos Fundamentais*. In: **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1981. 690 p., cap. II, p. 33.

[30] RAMSDELL, L.S., PERTRIDGE, E.P. *The Crystal Forms of Calcium Sulphate*. In: **Journal Mineralogical Society of America**, 14, 1922. 499p., p. 66

[31] KUNIN, R., *Hydrometallurgical Applications*, In: **Ion Exchange Resins**. 3 ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co. Inc., 1972, 504p., cap. 10, p. 189-209.

[32] KUNIN, R., *Water Softening by Ion Exchange*, In: **Ion Exchange Resins**. 3 ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co. Inc., 1972, 504p., cap. 7, p. 122.

[33] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_exchange>, 07/07/2009, 16:19.

- [34] KUNIN, R., *Cation Exchange Resin Characteristics*, In: **Íon Exchange Resins**. 3 ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co. Inc., 1972, 504p., cap. 3, p. 34-54.
- [35] KUNIN, R., *Anion Exchange Resin Characteristics*, In: **Íon Exchange Resins**. 3 ed. New York: Robert E. Krieger Pub. Co. Inc., 1972, 504p., cap. 4, p. 55-72.

[36] FLETT, D. S., *Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review*. In: **Chemistry for Sustainable Development 12**, 2004, p. 81-91.

[37] BACON, G., MIHAYLOV, I., *Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry*. In: **The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, November/December 2002, International Solvent Extraction Conference, Cape Town, South Africa, 17-21 Mar. 2002. p. 435-444.

[38] BACON, G., MIHAYLOV, I., *Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry*. In: **The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, November/December 2002, International Solvent Extraction Conference, Cape Town, South Africa, 17-21 Mar. 2002. p. 439.

[39] FLETT, D. S., *Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review*. In: **Chemistry for Sustainable Development 12**, 2004, p. 84.

[40] VOGEL, A. I. *Bases Teóricas da Análise Qualitativa (E – Reações de Precipitação)*. In: **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. Rev. São Paulo: LTC, 1981. Xxx p., cap. III, p. 213-326.

[41] VOGEL, A. *Reações em Solução: teoria fundamental*. In: **Análise Química Qualitativa**. 6. ed.. São Paulo: LTC, 2002. Xxx p., cap. II, p. 7-34.

[42]< <http://pt.wikipedia.org/wiki/Quelante>>, 23/08/2009, 15:12.

[43]< <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>>, 23/08/2009, 16:23.

[44]<<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/85/Ethylenediaminetetraacetic.png>>, 23/08/2009, 18:48.

[45] NEUMANN, S., *Overview on Lewatit VP OC 1026 Applications*. In: **Applicat-ION Memo**. Alemanha: LANXESS Deutschland GmbH., 2005, 4p., Table 1, p. 2.

[46] NEUMANN, S., *Overview on Lewatit VP OC 1026 Applications*. In: **Applicat-ION Memo**. Alemanha: LANXESS Deutschland GmbH., 2005, 4p., *Specials*, p. 4.

ANEXO A – Determinação de níquel nas soluções da VMN-SMP.

(Cortesia da Equipe do Laboratório da Votorantim Metais *Níquel* – Unidade de São Miguel Paulista).

| CONDIÇÕES NECESSÁRIAS |
|---|
| <p>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</p> <p>Reagentes:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ácido clorídrico 1:1 v/v. 2. Hidróxido de amônio 1:1 v/v . 3. Fosfato de amônio dibásico 20%. 4. Indicador murexida 0,1% 5. E.D.T.A 0,1 Molar. 6. Ácido Sulfúrico 1:1 v/v. 7. Água ultrapurificada. <p>Equipamento:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Bureta Digital |
| DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES |
| <p>1.0 Análise de <i>Níquel</i> Total: (Para solução contendo sólidos em suspensão).</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.1 Pipetar 10 ml da amostra para balão volumétrico de 100 ml. 1.2 Adicionar aproximadamente 50 ml de ácido clorídrico 1:1 v/v. 1.3 Completar volume com água destilada ou deionizada e homogeneizar. 1.4 Filtrar amostra em papel qualitativo e transferir 10 ml do filtrado para erlenmeyer de 500 ml contendo aproximadamente 100 ml de água destilada ou deionizada. 1.5 Adicionar 5 ml de fosfato de amônio dibásico 20 %. 1.6 Adicionar gotas de ácido sulfúrico 1:1 v/v. 1.7 Adicionar cERCa de 50 ml de hidróxido de amônio 1:1 v/v. <p>OBS.: Utilizar capela de exaustão com sistema de lavadores de gases, a partir da adição do hidróxido de amônio 1:1v/v. Deixar em repouso por aproximadamente 5 minutos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.8 Adicionar gotas do indicador murexida 0,1 %. |

1.9 Titular com solução padrão de E.D.T.A 0,1 molar da coloração laranja para o violeta azulado. Anotar volume gasto (VG).

1.10

2.0 Análise de *Níquel* Filtrado: (Para solução contendo sólidos em suspensão).

2.1 Filtrar a solução a ser analisada em papel de filtro qualitativo.

2.2 Pipetar 10 ml da solução filtrada para balão volumétrico de 100 ml.

2.3 Proceder a seguir como nos itens 1.3 à 1.10

3.0 Análise de *Níquel* Total: (Para solução sem sólidos em suspensão).

3.1 Pipetar 10 ml da amostra a ser analisada para balão volumétrico de 100 ml.

3.2 Repetir procedimento 1.3 a 1.10.

Cálculo e Expressão do Resultado:

Concentração de *Níquel* g/l = $\frac{VG \times 58,71 \times 0,1 \times Fc \times \text{diluição}}{\text{ml pipetado}}$

onde: 58,71 = mol do *níquel* / 0,1 = molaridade do E.D.T.A / Fc = Fator de correção do E.DTA.

ANEXO B – Determinação da concentração de ácido sulfúrico livre nas soluções da VMN-SMP.

(Cortesia da Equipe do Laboratório da Votorantim Metais *Níquel* – Unidade de São Miguel Paulista).

| CONDIÇÕES NECESSÁRIAS | |
|--|--|
| MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | |
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Carbonato de Sódio 1N. 2. Indicador Verde de Bromocresol 0,1% em peso (meio aquoso) . 3. Água ultrapurificada. | |
| DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES | |
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Pipetar 10 mL ml da amostra a ser analisada para um erlenmeyer) contendo aproximadamente 100 mL de água deionizada ou deionizada. 2. Acrescentar de aproximadamente 3 mL de indicador verde de bromocresol 0,1% em peso em meio aquoso. 3. Titular com solução padrão de carbonato de sódio 1N até ponto de viragem do indicador que será de alaranjado para verde. 4. Anotar volume gasto de carbonato de sódio 1N na titulação (V1). 5. Obs.: Caso concentração a amostra for alta pipetar menor volume da amostra. (através da diluição da amostra) | |
| <p>Cálculos e Expressão dos Resultados: Utilizar planilha de “Evidências de Análise” no EXCEL. (Arquivo eletrônico: ultimo mês, mais mês vigente).</p> <p>É dado pela Equação: $[H^+] \text{ g/l} = \frac{V1 \times 49 \times Fc}{10}$</p> <p>Onde: V1 = Volume gasto de carbonato de sódio 1N na titulação.</p> <p>49 = Equivalente grama do ácido sulfúrico.</p> <p>10 = Alíquota da amostra em ml, Fc = Fator de correção</p> | |

ANEXO C – Determinação da concentração de metais (exceto níquel) nas soluções da VMN-SMP.

(Cortesia da Equipe do Laboratório da Votorantim Metais *Níquel* – Unidade de São Miguel Paulista).

| CONDIÇÕES NECESSÁRIAS |
|--|
| <p>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</p> <p>Reagentes:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ácido clorídrico 1:1 v/v. 2. Água ultrapurificada. <p>EQUIPAMENTO:</p> <p>Aparelhos de Absorção Atômica.</p> |
| DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES |
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Observar se a solução a ser analisada apresenta sólidos em suspensão, caso haja presença de sólidos, a amostra deverá ser atacada com solução ácida de ácido clorídrico 1:1 no momento da diluição ou filtrada com papel de filtro qualitativo, dependendo da análise a ser efetuada. 2. Fazer diluições para dosar elementos via Aparelho e Absorção Atômica. 3. Dosar elementos no Aparelho de AA, <p>Obs.: para analisar <i>Cálcio</i> adicionar 2% na diluição de óxido de lantânio a 5%.</p> <p>Cálculos: resultado direto do equipamento.</p> |

ANEXO D – Determinação do pH de soluções da VMN-SMP.

(Cortesia da Equipe do Laboratório da Votorantim Metais *Níquel* – Unidade de São Miguel Paulista).

| CONDIÇÕES NECESSÁRIAS | |
|--|--|
| MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | |
| Reagentes: | |
| 1. Água ultrapurificada. | |
| Aparelhagem: | |
| 1. Analisador de pH | |
| DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES | |
| 1. Inserir o eletrodo na solução a ser analisada. | |
| 2. Aguardar a estabilização do potencial e efetuar a leitura. | |
| 3. Retirar o eletrodo da solução e lavar com água deionizada ou destilada. | |
| 4. Deixar o eletrodo em repouso na água deionizada ou destilada. | |
| 5. | |
| Cálculo e Expressão do Resultado: leitura direta no aparelho (Potencial Hidrogeniônico). | |

ANEXO E - Resultado da difratometria de raio X.

